THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PARIS VI

PAR

Raoul CALVET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE

HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE ET DIFFUSION DES CATIONS COMPENSATEURS

Soutenue le 23 février 1972, devant la Commission d'examen
composée de :

MM.	WYART	*Président*
	CURIEN	*Examinateurs*
	MERING	
	CHAUSSIDON	

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle, 75007 Paris

THÈSE

DE

DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PARIS VI

PAR

Raoul CALVET

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE

HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE ET DIFFUSION DES CATIONS COMPENSATEURS

Soutenue le 23 février 1972, devant la Commission d'examen

composée de :

MM. WYART		*Président*
CURIEN	}	*Examinateurs*
MERING	}	
CHAUSSIDON	}	

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE
149, rue de Grenelle, 75007 Paris

NOTE AUX LECTEURS

Cette Thèse a fait l'objet de deux articles publiés séparément dans les *Annales agronomiques* :

I. — Étude de l'hydratation de la Montmorillonite saturée par des cations monovalents ;

II. — Étude de la diffusion des cations compensateurs dans la Montmorillonite.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Vu et approuvé

Paris, le 2 mars 1972

Le Président
de l'Université de Paris V

A. Herpin

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire d'Agronomie du C. N. R. A. à Versailles. Que M. BUSTARRET, directeur général de l'I. N. R. A., et M. DROUINEAU, inspecteur général, soient assurés de ma sincère reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser ce travail.

Les moyens mis à ma disposition par M. HÉNIN, chef du Département d'Agronomie, m'ont été précieux et je le remercie très vivement.

M. le professeur WYART, membre de l'Institut, m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je le prie de trouver ici l'assurance de ma respectueuse gratitude.

M. le professeur CURIEN, directeur général du C. N. R. S., a accepté de s'intéresser à mon travail et m'a donné de précieux conseils. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

M. MERING, directeur de recherches au C. N. R. S., a bien voulu être le rapporteur de ce travail. Ses remarques et ses observations m'ont été très utiles et je le prie d'accepter mes sincères remerciements.

M. CHAUSSIDON, directeur de recherches au C. N. R. A., a grandement contribué à ma formation scientifique. Par les très nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, il m'a à la fois apporté des conseils et des encouragements. Que la soutenance de cette thèse soit pour moi l'occasion de le remercier très sincèrement.

Il m'est agréable d'adresser mes remerciements à tous les chercheurs avec qui j'ai pu avoir de fructueux entretiens, et au personnel technique pour sa collaboration efficace. Je remercie également le service de secrétariat pour l'aide qu'il m'a apportée dans la présentation de ce texte.

PLAN

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre I

Étude de l'hydratation de la Montmorillonite saturée par des cations monovalents

I. — Résultats expérimentaux.

A. — Isothermes d'adsorption.

B. — Diffraction des rayons X.

II. — Étude de l'état anhydre.

A. — Distribution des cations compensateurs dans la Montmorillonite.

B. — Énergie potentielle des cations compensateurs.

C. — Forces de cohésion interfeuillets.

III. — Étude des états hydratés.

A. — Interactions relatives aux molécules d'eau.

B. — Les états d'hydratation de l'argile.

IV. — Description de l'hydratation de l'argile.

A. — Propriétés de l'eau adsorbée.

B. — Hydratation de l'argile.

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre II

Étude de la diffusion des cations compensateurs dans la Montmorillonite

I. — Méthode de mesure du coefficient de diffusion.

II. — Formulation générale du coefficient de diffusion.

A. — Expression du coefficient de diffusion.

B. — Considérations générales relatives à l'énergie d'activation.

III. — Autodiffusion des cations compensateurs.

A. — Résultats expérimentaux.

B. — Étude des paramètres de l'autodiffusion.

IV. — Hétérodiffusion des cations compensateurs.

A. — Hétérodiffusion à dilution infinie.

B. — Hétérodiffusion à dilution finie.

Annexes

I. — Distribution des cavités chargées.

II. — Calcul de l'énergie potentielle d'un cation dans le champ électrique dû à la charge résultant d'une substitution isomorphique.

III. — Calcul de l'énergie d'interaction entre les atomes d'oxygène de la surface et le cation compensateur.

IV. — Calculs relatifs aux interactions dues aux molécules d'eau.

V. — Distribution des molécules d'eau.

VI. — Détermination du coefficient de diffusion.

VII. — Compléments de calcul relatif aux coefficients de diffusion.

Ann. agron., 1973, **24** (1), 77-133.

HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE ET DIFFUSION DES CATIONS COMPENSATEURS (1)

R. CALVET

Station d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
78000 Versailles

RÉSUMÉ

Les quantités d'eau adsorbées et les valeurs des espacements interlamellaires déterminées par diffraction des rayons X constituent les données expérimentales. Les résultats essentiels sont les suivants :

— l'importance de l'adsorption de l'eau et ses modalités dépendent très étroitement de la nature des cations compensateurs ;
— le développement de l'hydratation se fait par étapes ;
— l'écartement des feuillets dépend de la compétition entre les forces de cohésion inter-feuillets et les effets de l'hydratation des cations.

L'interprétation de ces observations repose sur la description de l'état anhydre et des états hydratés à l'aide des différentes énergies d'interaction qui caractérisent le système argile-eau. Il apparaît également, que l'eau adsorbée doit être décrite en considérant que les molécules sont réparties en plusieurs populations dont les propriétés dépendent du pouvoir polarisant des cations.

INTRODUCTION

La surface souvent très grande et la présence de charges électriques négatives confèrent aux argiles d'importantes propriétés physico-chimiques. Cette étude concerne la montmorillonite de Camp-Berteau qui est, à cet égard, un minéral particulièrement intéressant.

Du point de vue morphologique, les montmorillonites se présentent sous forme de petites particules dont la plus grande dimension est fréquemment inférieure à un micron (Léonard et Low, 1964). Ces particules sont constituées par l'empilement

(1) Thèse de Doctorat ès Sciences physiques, soutenue à la Faculté des Sciences de Paris, le 23 février 1972.

d'un nombre variable de feuillets élémentaires, de l'ordre de dix pour une argile sodique (Mering, 1946). Ce nombre est d'ailleurs différent suivant la nature des ions qui saturent le minéral (Banin et Lahav, 1968). A l'état anhydre, les feuillets sont accolés les uns aux autres mais ils s'écartent en présence d'eau, ce qui rend accessibles les surfaces basales initialement en contact. Celles-ci constituent la surface interne du minéral qui est de l'ordre de 800 m^2/g alors que la surface externe ne représente que 80 m^2/g environ. (Cette dernière correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets). L'eau adsorbée est répartie sur l'ensemble de ces surfaces et l'utilisation de la diffraction des rayons X permet de mesurer l'écartement entre les feuillets. Nous examinerons en détail les différentes valeurs obtenues, mais d'ores et déjà nous pouvons signaler que la distance de séparation entre deux surfaces basales voisines ne prend pas des valeurs quelconques. Ainsi, dans l'étude que nous avons entreprise, l'hydratation de l'argile est telle que la valeur de l'écartement est de l'ordre de grandeur de un ou deux diamètres moléculaires de l'eau. A ces deux valeurs correspondent des états d'hydratation que nous appellerons par la suite état 1 et état 2.

La structure cristallographique des feuillets élémentaires a été décrite d'une façon très détaillée (Grim, 1968 ; Brown, 1961 ; Glaeser, 1953), et doit être représentée suivant le modèle proposé par Hoffmann et Hendricks et non par celui de Edelman et Favejee (Glaeser, 1953). Dans ce modèle, le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique centrale. Les tétraèdres (SiO_4) sont orientés de telle sorte qu'un de leurs sommets soit dirigé vers le plan médian du feuillet. La couche octaédrique possède des groupes hydroxyle situés au-dessous des cavités hexagonales délimitées par les atomes d'oxygène de la surface basale. Chaque groupe OH est normalement lié à deux cations trivalents. Cependant, un de ces cations, ou les deux, peuvent être remplacés par un ou deux cations bivalents. Il en résulte une ou deux charges électriques non compensées, et la cavité hexagonale voisine est appelée cavité à une charge, ou cavité à deux charges. La neutralisation électrique est assurée par des cations compensateurs situés à l'aplomb de ces cavités, quand il s'agit de cations monovalents tout au moins (Mering et Glaeser, 1954). Ainsi, tous les cations compensateurs se trouvent distribués sur les surfaces basales des feuillets, la plus grande partie étant située sur la surface interne compte tenu de son importance par rapport à la surface externe. Pour le cation, une cavité hexagonale chargée représente une position qui correspond à un minimum d'énergie potentielle. Sous l'effet de l'agitation thermique, le cation peut être remplacé par un autre, ce qui constitue le processus élémentaire de l'échange d'ions. En outre, quand ce remplacement se fait de proche en proche, il en résulte un mouvement d'ions dont la direction générale est parallèle à la surface. Dans une argile faiblement hydratée (état 1 et état 2), ces mouvements ont lieu sur les surfaces interne et externe ; il s'agit d'une diffusion de surface.

Si de très nombreux travaux détaillés ont été consacrés à l'étude des déplacements des cations par des mesures d'échange d'ions, les mouvements ioniques sur la surface de l'argile n'ont jamais fait l'objet d'analyses approfondies. Nous nous sommes donc proposé d'étudier les mouvements des cations compensateurs sur la surface du minéral. Cependant, les paramètres physiques qui les déterminent dépendent du réseau cristallin et des molécules d'eau adsorbées et il en résulte que leur analyse nécessite la connaissance du phénomène d'hydratation de l'argile. Décrire

ce phénomène, c'est donner à la fois les modalités de son développement et les propriétés physico-chimiques de l'eau fixée sur la surface des feuillets. L'approche expérimentale de ce travail est alors définie. Elle consiste d'une part, à établir les isothermes d'adsorption d'eau et à déterminer les écartements entre les feuillets, d'autre part, à mesurer les coefficients de diffusion des cations compensateurs. Notre but étant de proposer des mécanismes pour décrire l'adsorption de l'eau et la diffusion des cations, la seule considération des résultats expérimentaux n'est pas suffisante. Il importe alors de disposer de renseignements relatifs aux propriétés physiques de la surface du minéral. Comme elles ne sont généralement pas directement accessibles à l'expérience, il faut les évaluer à l'aide de calculs théoriques basés sur des modèles simples, calculs qui constituent un autre aspect de notre travail.

Ce mémoire comprend deux parties. La première est consacrée à l'étude de l'hydratation de la montmorillonite et fait l'objet du chapitre 1, la deuxième se rapporte aux phénomènes de diffusion des cations compensateurs et se trouve exposée dans le chapitre 2 (publié dans le prochain numéro des *Annales agronomiques*).

CHAPITRE I

ÉTUDE DE L'HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE SATURÉE PAR DES CATIONS MONOVALENTS

Les propriétés thermiques des suspensions (Mooney *et al.*, 1952 ; Oster et Low, 1964 ; Van Olphen, 1965), les propriétés physiques de l'eau adsorbée (Low, 1961 ; Mamy, 1968) indiquent que les molécules d'eau se trouvent dans un état différent de l'état liquide, appelé par certains, état quasi cristallin (Low, 1961). De plus, le refroidissement de suspensions à des températures inférieures à 0°C a pour effet de mettre en évidence des états d'hydratation relativement stables (Anderson et Hoekstra, 1965 ; Anderson, 1966 ; Anderson, 1968). L'ensemble de ces propriétés a servi de base à des recherches sur la description de l'eau adsorbée. C'est ainsi que différents modèles d'arrangements des molécules d'eau ont été proposés (Hendricks et Jefferson, 1938 ; Macey, 1942 ; Mamy, 1968), et que la présence possible de polymères désignés sous le nom de « polywater » a récemment été invoquée (Low et White, 1970).

Les premières couches d'eau fixées sur l'argile présentent donc des propriétés différentes de celles de l'eau liquide et de la glace et dans ce chapitre, nous nous proposons de préciser ces propriétés tout en analysant les mécanismes qui gouvernent l'évolution de l'hydratation du minéral.

I. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'argile étudiée est la montmorillonite de Camp-Berteau (Maroc) dont la fraction inférieure à 2 μ est extraite par sédimentation.

La saturation par un cation M^+ est obtenue en effectuant des contacts répétés entre la suspension d'argile et une solution du chlorure correspondant. L'argile est

ensuite lavée par centrifugation puis par dialyse dans de l'eau bipermutée. Les argiles biioniques sont préparées par mélange de deux suspensions d'argile monoionique dans les proportions désirées.

La formule structurale est :

$$M^{+}_{0,39}\ [(Al_{1,46},\ Fe^{3+}_{0,15})\ Mg^{2+}_{0,39}]\ (Si_4)O_{10}(OH)_2.$$

Il lui correspond une capacité d'échange de 113 meq/100 g de minéral calciné à 1 000°C. La capacité d'échange mesurée est 116 meq/100 g de minéral calciné à 1 000°C.

Au cours de l'exposé, toutes les teneurs en eau sont exprimées en grammes d'eau pour 100 grammes d'argile séchée à 250°C.

A. — *Isothermes d'adsorption*

1. *Résultats* (fig. 1).

Les isothermes d'adsorption sont obtenues à 20°C sur des poudres maintenues sous une atmosphère dont la pression partielle de vapeur d'eau est connue. Les quantités d'eau fixées sont déterminées par des pesées jusqu'à poids constant (la

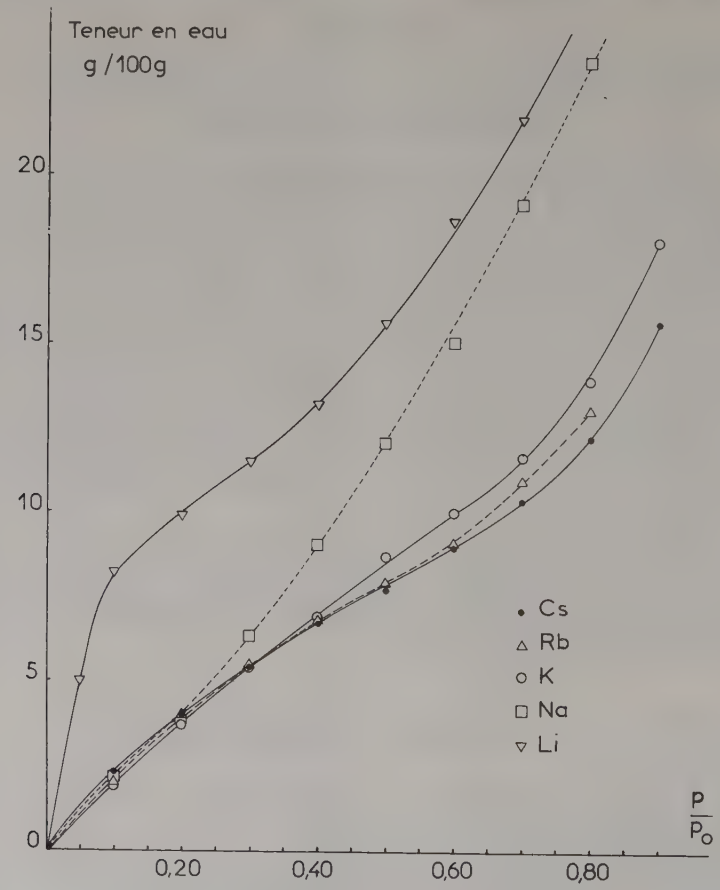


Fig. 1. — *Isothermes d'adsorption d'eau*

constance du poids est vérifiée pendant plusieurs jours). Dans les mêmes conditions les isothermes de désorption montrent un phénomène d'hystérésis pour les argiles sodiques et lithiques.

Conformément à des observations antérieures (MOONEY *et al.*, 1952 *a* ; MOONEY *et al.*, 1952 *b* ; ORCHISTON, 1955 ; MAMY, 1968), les quantités d'eau fixées augmentent dans l'ordre : $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$. Toutefois, pour des pressions relatives inférieures à 0,3, l'argile césique fixe un peu plus d'eau que les argiles saturées par Rb^+ et K^+.

2. *Analyse des isothermes d'adsorption.*

La forme asymptotique des isothermes et la présence d'un phénomène d'hystérésis caractérisent l'adsorption sur des smectites (MERING, 1964). L'absence de palier comme pour la beidellite, montre que l'on a bien un comportement de minéral à charges octaédriques (GLAESER *et al.*, 1967 ; MERING et PEDRO, 1969). Ne disposant pas de renseignements suffisants pour effectuer une étude détaillée, nous avons choisi d'utiliser une théorie dont la manipulation est assez simple : la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (1938).

BRUNAUER (1945) a décrit cinq types d'isothermes, et ceux représentés sur la figure 1 montrent une évolution du type II vers le type III quand on passe du lithium au césium. La théorie de B. E. T. donne une description générale de ces isothermes sur la base de trois hypothèses :

— Existence d'une adsorption multimoléculaire sans condensation capillaire.

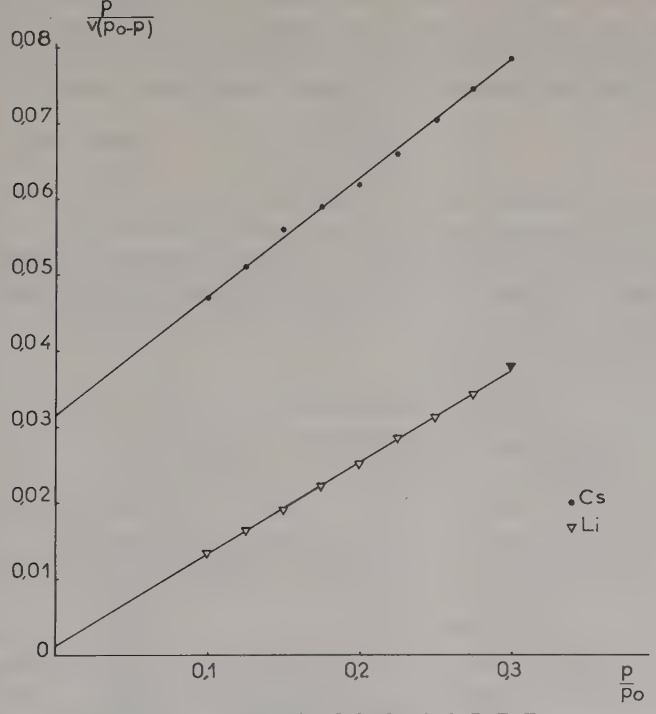


FIG. 2. — *Application de la théorie de B. E. T.*

— Les paramètres qui décrivent l'adsorption de la première couche sont indépendants du nombre de molécules adsorbées. C'est le cas en particulier de l'énergie d'adsorption E_1.

— Les énergies d'adsorption dans les couches superposées à la première sont égales à la chaleur de liquéfaction.

Un calcul conduit dans ces conditions permet d'obtenir une relation entre la quantité d'eau adsorbée, v, et la pression partielle relative de vapeur d'eau p/p_0

$$F = \frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

v_m : volume adsorbé quand la surface est couverte d'une couche monomoléculaire.
C : $\exp [(E_1 - E_L)/RT]$.
E_1 : énergie d'adsorption pour la première couche.
E_L : chaleur de liquéfaction de l'eau : 10,55 kcal mole^{-1}.

La fonction F est en général linéaire pour des pressions relatives inférieures à 0,3 (fig. 2), et la valeur de E_1 peut être obtenue à partir de C alors que v_m permet de calculer la surface S (B. E. T.) si la surface σ occupée par une molécule d'eau est connue. On utilise habituellement la valeur $\sigma = 66$ m^2/mmole. Le tableau 1 donne les valeurs obtenues.

Ces résultats nécessitent plusieurs remarques :

— les isothermes d'adsorption suivent la loi théorique (fig. 2) ;

— les énergies E_1 diffèrent peu suivant la nature du cation ;

— la signification des valeurs de la surface S (B. E. T.) n'est pas simple. En fait, la surface donnée par le calcul correspond à la surface externe des particules d'argile, ajoutée à la moitié de la surface interne, étant donné qu'il y a formation d'une couche d'eau entre deux surfaces solides (Mooney *et al.*, 1952 *a*). En prenant 90 m^2 comme ordre de grandeur de la surface externe, nous avons :

$$S \text{ (B. E. T.)} = \left[90 + \frac{1}{2} SI \right] \text{m}^2/\text{g} \qquad SI = \text{surface interne}$$

Malgré cette transformation, les valeurs de SI sont faibles, comparées à la valeur de la surface interne totale qui est de 720 m^2/g environ (tabl. 1). L'explication doit être recherchée dans la signification de v_m et de la surface moléculaire σ.

Notons que les valeurs de S (B. E. T.) se classent dans l'ordre décroissant : $Na^+ > Li^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Ce même classement est aussi donné par Mooney *et al.* (1952 *a*) et Orchiston (1955).

TABLEAU 1

Résultats de l'application de la théorie de B. E. T.

	Li^+		Na^+		K^+	Rb^+	Cs^+
	Adsorption	Désorption	Adsorption	Désorption	Adsorption	Adsorption	Adsorption
S (B. E. T.) m^2/g ..	310	326	330	353	280	255	195
E_1 kcal mole^{-1} = E (B. E. T.).....	13,3	12,67	11,12	12,12	11,34	11,37	11,60
SI m^2/g	440	470	480	530	380	330	210

B. — *Diffraction des rayons X*

1. *Mesure des espacements d*001 (fig. 3).

Les diagrammes de diffraction sont obtenus à partir de films orientés résultant de l'évaporation d'une suspension sur une lame de verre. Avant et pendant chaque enregistrement, les films sont maintenus sous une atmosphère dont la pression partielle de vapeur d'eau est fixée. La figure 3 représente les espacements apparents *d*001 en fonction de la nature du cation compensateur et de la teneur en eau de l'échantillon.

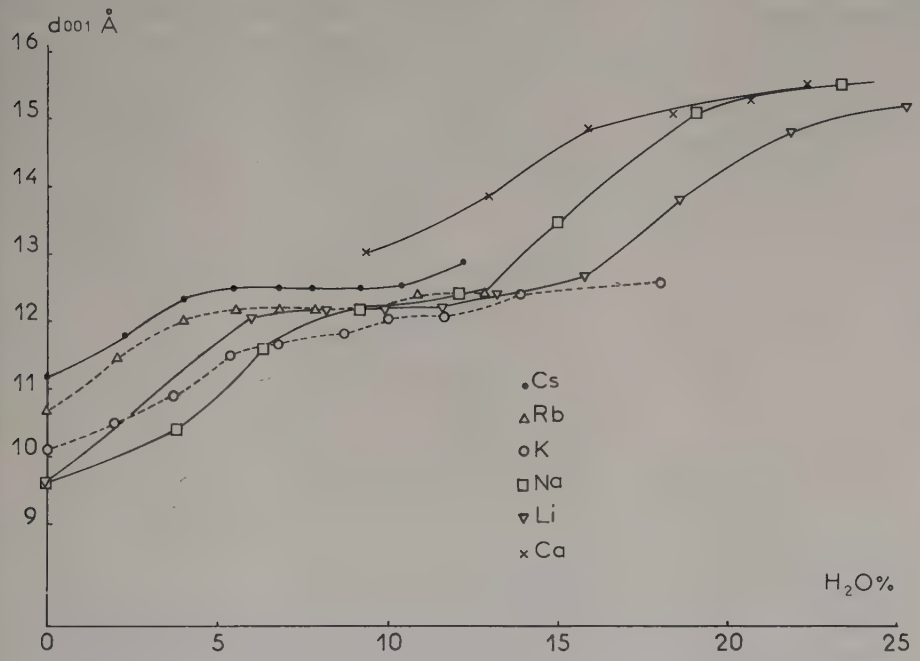


FIG. 3. — *Variations de l'espacement apparent d*001 *en fonction de la teneur en eau*

Ainsi que d'autres auteurs l'ont déjà signalé (MOONEY *et al.*, 1952 *a* ; MOONEY *et al.*, 1952 *b* ; GLAESER et MERING, 1968), les argiles se classent en deux catégories :

— Les argiles saturées par Li^+ et Na^+. L'hydratation se fait en deux étapes avec la formation d'un état qui correspond à une valeur de la distance interfeuillets voisine du diamètre de la molécule d'eau, puis d'un autre état dont la valeur de cette distance est proche du double du diamètre moléculaire de l'eau. Le premier état est appelé « état à une couche », le deuxième « état à deux couches », et nous les appellerons état 1 et état 2.

— Les argiles saturées par K^+, Rb^+ et Cs^+. L'espacement *d*001 est limité à une valeur correspondant à l'état à une couche. Avec le potassium, il faut signaler qu'il est possible d'obtenir un espacement plus grand. Nous avons préparé une argile saturée par le potassium à partir d'une suspension d'argile sodique. Après

lavage et concentration, nous avons mesuré l'espacement sur une pâte exposée successivement à différentes humidités relatives :

$$p/p_0 = 1{,}00 \rightarrow 0{,}98 \rightarrow 0{,}90 \rightarrow 0{,}80 \rightarrow 1{,}00$$
$$d001 = 16\ \text{Å} \rightarrow 15{,}2\ \text{Å} \rightarrow 12{,}7\ \text{Å} \rightarrow 12{,}5\ \text{Å} \rightarrow 12{,}5\ \text{Å}$$

(la dernière valeur 12,5 Å est obtenue après une exposition de 48 heures avec $p/p_0 = 1{,}00$).

Après avoir été légèrement séchée, l'argile K perd en partie ses propriétés de gonflement. Ceci est en accord avec les observations de NORRISH (1954) qui souligne que l'ouverture d'une argile saturée par K^+ dépend de l'« histoire de l'échantillon ». La valeur limite de 12,5 Å est également celle trouvée par HARWARD *et al.* (in MERING et PEDRO, 1969).

Les valeurs caractéristiques des espacements sont données dans le tableau 2.

TABLEAU 2

*Valeurs des espacements d*001 (Å)

	Anhydre	État 1		État 2
		Adsorption	Désorption	
Li^+	9,6	(12,25)	12,40	15,25
Na^+	9,6	(12,25)	12,45	15,50
K^+	10,2	12,50		
Rb^+	10,6	12,40		
Cs^+	11,2	12,50		

Les valeurs de *d*001 obtenues par adsorption sur les argiles sodiques et lithiques correspondent à des états interstratifiés.

La figure 3 représente également la variation de l'espacement apparent *d*001 pour l'argile calcique. La propriété essentielle de cette argile est de gonfler très rapidement avec l'établissement d'un état correspondant à l'état 2 (*d*001 = 15,6 Å). Ceci a déjà été observé par MERING (1946) et GLAESER (1953) qui ont attribué ce comportement à la formation d'hexahydrates.

2. *Écartement des feuillets et quantité d'eau adsorbée.*

Pour les teneurs en eau inférieures à celles correspondant à la formation d'un état d'hydratation homogène (*d*001 = 12,4 Å, ou 15,5 Å avec des séries de réflexions rationnelles), nous sommes en présence de systèmes interstratifiés. L'analyse permettant d'obtenir leur composition n'est pas facile en raison du faible nombre de réflexions basales obtenues (2 à 4). Dans ces conditions, la seule méthode qui donne des renseignements est celle de HENDRICKS et TELLER (in BROWN, 1961). Ces auteurs ont établi des formules permettant de calculer l'effet d'un mélange de deux types de feuillets caractérisés par des espacements différents, sur l'intensité des phénomènes de diffraction. L'application de ces formules ne conduit certainement pas

à une évaluation précise des proportions des deux constituants. Cependant, les renseignements qu'elle fournit, même approchés, nous seront très utiles. La figure 4 représente la proportion d'espacements correspondant à l'état 1 en fonction de la teneur en eau pour les différents cations. La théorie de B. E. T. s'applique pour des pressions relatives de vapeur d'eau inférieures à 0,3. Les caractéristiques du minéral adsorbant qui en sont déduites ne peuvent donc correspondre qu'à un état en équilibre avec une pression relative au plus égale à 0,3. Si q est la teneur en eau de l'argile pour $p/p_0 = 0{,}3$, les résultats de cette théorie se rapportent à l'argile dans un état où elle est hydratée par q grammes d'eau au plus. Il en est ainsi car les propriétés de l'argile sont modifiées par l'adsorption d'eau. Le problème se pose donc en termes particuliers, car habituellement cette théorie s'applique à des adsorbants qui ne sont pas modifiés par l'adsorbat.

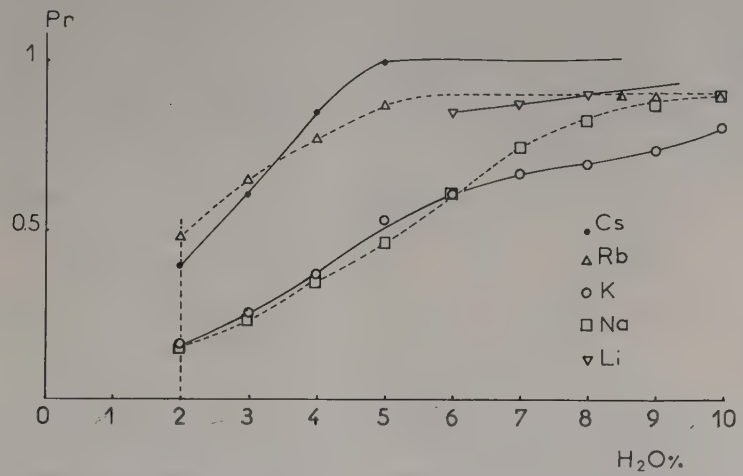


FIG. 4. — *Variations de la proportion Pr de feuillets écartés, en fonction de la teneur en eau*
L'écartement correspond à l'état 1

Considérons l'exemple de l'argile saturée par le césium. Nous avions SI = 210 m²/g. La teneur en eau correspondant à $p/p_0 = 0{,}3$ est 5,5 g/100 g. En admettant qu'il y a une couche d'eau complète sur la surface externe, ce qui correspond à 2,5 g d'eau, il reste 5,5 — 2,5 = 3,0 g/100 g pour la surface interne. La figure 4 nous indique que tous les feuillets sont écartés à la teneur en eau de 5,5 p. 100. La vraie surface interne est donc de 720 m²/g. La quantité de cations compensateurs sur la surface interne est de 0,93 meq/g en supposant une répartition uniforme des cations entre les surfaces interne et externe. Ceci conduit à une proportion de 1,8 molécule d'eau par cation. Enfin, si nous avions utilisé une surface spécifique convenable, nous aurions dû trouver :

$$\text{SI} = 720 \text{ m}^2/\text{g} \qquad \text{et} \qquad \text{S (B. E. T.)} = \frac{720}{2} + 90 = 450 \text{ m}^2/\text{g}.$$

Comme $v_m = 53{,}6$ mg/g, il aurait fallu utiliser une surface σ de 151 m²/mmole.

Dans le tableau 3, les chiffres correspondant à ce dernier calcul sont donnés pour tous les cations et pour $p/p_0 = 0{,}3$.

Deux faits sont particulièrement importants :

— Pour une pression relative donnée, l'écartement des feuillets et l'hydratation des surfaces internes dépendent de la nature des cations compensateurs. En particulier, l'écartement des feuillets est possible pour un nombre de molécules d'eau variable et diminuant suivant l'ordre : $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Il en résulte que les espaces interlamellaires correspondants sont plus ou moins remplis, alors que les feuillets sont écartés. Les molécules d'eau ne recouvrent donc pas la totalité de la surface, mais constituent des îlots auxquels le nom de « cales » a été donné (Mamy, 1968).

— L'application de la théorie de B. E. T. aux argiles gonflantes comme la montmorillonite ne permet pas d'obtenir une mesure de la surface interne. En effet, une molécule d'eau révèle une surface différente de sa surface spécifique et variable suivant la saturation ionique de l'argile. Par exemple : pour l'argile césique, la surface révélée est de 151 m^2/mmole ; au contraire, pour l'argile sodique elle est de 62,4 m^2/mmole, valeur très voisine de la surface spécifique de 66 m^2/mmole. Dans ces conditions, le volume v_m ne correspond plus à une couche monomoléculaire au sens géométrique. Il indique plutôt la quantité minimum d'eau adsorbée qui permet l'écartement des feuillets.

TABLEAU 3

Données obtenues à partir des valeurs du taux de feuillets écartés

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Teneur en eau totale p. 100	11,5	6,4	5,5	5,5	5,5
Quantité d'eau sur la surface interne	9	3,9	3	3	3
Taux de feuillets écartés	0,95	0,65	0,53	0,87	1,0
Surface interne accessible (m^2/g)	685	468	380	626	720
Nombre de cations correspondant aux surfaces accessibles (meq/g)	0,885	0,605	0,493	0,806	0,93
Nombre de molécules d'eau par cation situé sur les surfaces internes (1)	5,65	3,6	3,38	2,08	1,8

(1) Ce nombre se rapporte à la totalité des molécules d'eau et n'indique pas le nombre de molécules qui hydratent effectivement les cations.

C. — *Conclusion du paragraphe I*

Il apparaît que l'adsorption de l'eau dépend très étroitement de la nature des cations compensateurs. Cette dépendance affecte à la fois les quantités d'eau fixées et les modalités de l'adsorption. Trois résultats sont très importants :

— Les feuillets s'écartent pour des quantités d'eau adsorbées sur la surface interne variables suivant le cation et inférieures à la quantité nécessaire au remplissage de l'espace interlamellaire. De plus, l'importance de l'écartement dépend de la composition ionique de l'argile comme le montrent les valeurs du taux de

feuillets écartés. Les cations compensateurs jouent donc un rôle primordial dans le mécanisme de la formation de l'état 1.

— Le formalisme de la théorie de B. E. T. s'applique aux isothermes d'adsorption mais conduit à des valeurs généralement inexactes pour la surface de l'argile. Cette contradiction fait que l'application de cette théorie n'est peut être pas justifiée.

— Il peut exister plusieurs phases d'hydratation. Avec Li^+ et Na^+, l'état 1 est suivi de l'établissement de l'état 2, alors qu'avec Rb^+ et Cs^+, il constitue une limite de l'adsorption de l'eau. Pour l'argile saturée par le potassium, l'une ou l'autre de ces situations est possible. Ce sont les propriétés de l'état 1 qui conditionnent l'évolution du système argile-eau.

Pour comprendre ces résultats il faut essayer de décrire les mécanismes de l'hydratation qui régissent la formation des états 1 et 2. Il est alors important de connaître les variations d'énergie qui accompagnent les transformations subies par l'espace interlamellaire lors des passages de l'état anhydre aux états hydratés. Ces variations sont dues aux modifications, au cours de l'adsorption, des interactions entre le réseau cristallin, les molécules d'eau et les cations. Dans ces conditions, il nous importe donc d'analyser les propriétés physico-chimiques des états anhydres et hydratés dont les éléments essentiels sont représentés par la distribution et l'énergie des cations compensateurs et des molécules d'eau.

II. — ÉTUDE DE L'ÉTAT ANHYDRE

Notre but étant d'analyser les propriétés de l'espace interlamellaire concernées par le phénomène d'hydratation de l'argile, nous avons limité la description de l'état anhydre à l'examen de la position et de l'énergie des cations compensateurs, et à l'évaluation de l'énergie de cohésion interfeuillets. La position des cations est définie si nous connaissons leur emplacement dans un plan parallèle à la surface du feuillet et leur cote par rapport à celui-ci. Nous pouvons obtenir ces deux informations à l'aide des caractéristiques de la distribution des cations sur les surfaces basales et grâce à l'étude de leur énergie potentielle exprimée en fonction de leur cote par rapport au feuillet.

A. — Distribution des cations compensateurs dans la montmorillonite

1. — *Distribution et population ionique des surfaces basales*

a) *Argiles monoioniques.*

A certains égards, la distribution des cations monovalents est assez simple. En effet, malgré le rôle que peuvent jouer les atomes d'oxygène de la surface, les cations doivent occuper les positions les plus proches des substitutions isomorphiques. Quand celles-ci sont dans la couche octaédrique, la meilleure position est sur l'axe de la cavité hexagonale voisine d'une substitution. La distribution des cations monovalents correspond donc à la distribution des cavités hexagonales chargées (cavités voisines d'une ou de deux substitutions).

Avec des cations bivalents, la distribution devient plus difficile à décrire. Un certain nombre de cavités hexagonales sont voisines de deux substitutions (Glaeser, 1953 : Mering et Glaeser, 1967), et sont occupées en priorité. Leur nombre est limité, et les autres cations doivent alors neutraliser, soit deux charges du même feuillet, soit deux charges situées sur des feuillets voisins. Dans ce cas, la distribution des cations bivalents dépend aussi de la distribution des cavités hexagonales chargées, mais d'une façon beaucoup moins directe que pour les cations monovalents.

b) *Argiles biioniques.*

Dans une argile biionique, les cations sont uniformément distribués s'ils sont monovalents. Par contre, la situation n'est pas aussi simple quand l'argile est saturée à la fois par des cations monovalents et des cations bivalents. Les mesures de viscosité, de densité optique et de gonflement, effectuées sur des suspensions d'argiles biioniques (Na-Ca) en présence de sels libres, semblent montrer que les cations Na^+ et Ca^{++} ne sont pas uniformément répartis (Shainberg et Otho, 1968 ; McAtee, 1956 ; McNeal *et al.*, 1966 ; O'Connor et Kemper, 1969 ; McNeal, 1970). Pour des argiles peu hydratées, au contraire, l'étude de la variation de l'espacement interlamellaire en fonction de la composition ionique conduit à deux distributions possibles (Glaeser, 1953). Une argile (Na-Ca) exposée à une pression relative $p/p_0 = 0{,}05$ serait constituée par un mélange de feuillets saturés par Na^+ et de feuillets saturés par Ca^{++} quand la proportion de calcium est supérieure à 30 p. 100 de la capacité d'échange. Pour des proportions inférieures, les cations seraient uniformément répartis. Il y aurait également une répartition uniforme pour des teneurs en eau plus élevées ($p/p_0 = 0{,}40$) quelle que soit la quantité de calcium présente.

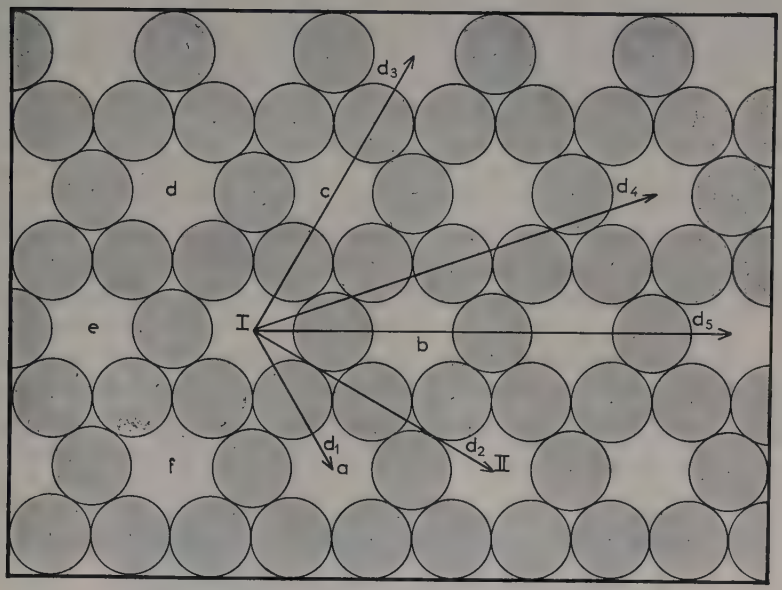
2. — *Description de la distribution des cations monovalents sur les surfaces basales*

La distribution des cations monovalents dépend de la distribution des substitutions isomorphiques qui est différente selon le type de silicate. Dans les micas, cette distribution est ordonnée (Gatineau et Mering, 1966), dans la montmorillonite au contraire, il est admis que c'est une distribution au hasard (Glaeser, 1953 ; Mering et Glaeser, 1967). Utilisant cette idée, nous nous proposons de déterminer certaines caractéristiques de la distribution des cavités hexagonales chargées. En particulier, nous devons répondre à deux questions :

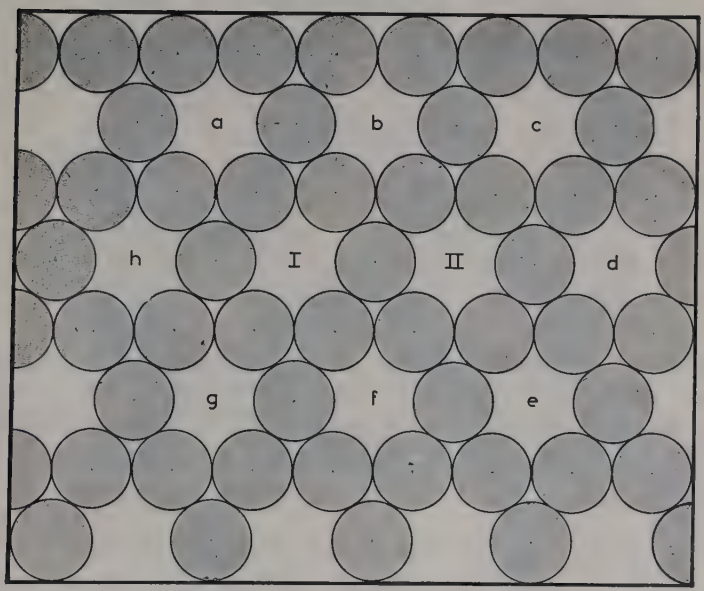
— Quelle est la probabilité de trouver une cavité hexagonale chargée à une certaine distance d_i d'une autre cavité chargée ?

— Quelle est la probabilité de trouver plusieurs cavités hexagonales chargées et voisines formant un ensemble isolé ?

Les réponses à ces questions sont importantes, car elles permettent de définir les modes d'arrangements des molécules d'eau et les chemins de diffusion. Nous avons utilisé une méthode de calcul numérique dont les détails sont donnés dans l'annexe I, et dont le principe est le suivant. La connaissance de la capacité d'échange de l'argile indique qu'il y a x cations monovalents par maille, soit pour 4 cavités hexagonales. La probabilité pour qu'une cavité hexagonale soit occupée par un cation monovalent est donc $p = x/4$ (rappelons que nous appelons ce type de cavité, cavité chargée). Si nous considérons un ensemble de N cavités hexagonales, nous obtiendrons une image de la distribution des cavités chargées en prenant au hasard $p \cdot N$ cavités. Nous pouvons alors calculer les caractéristiques de cette distribution (distance entre cavités chargées...). Les caractéristiques de la distribution vraie sont estimées par la moyenne des caractéristiques des distributions particulières obtenues à l'aide de 1 000 tirages au hasard. Les résultats sont donnés dans les tableaux 4 et 5 et illustrés par la figure 5.



a



b

FIG. 5. — *Positions relatives des cavités hexagonales*

Étant donné une cavité chargée prise au hasard, le tableau 4 indique la probabilité d'avoir la cavité chargée la plus proche à la distance d_i. Exemple (fig. 5 *a*) : soit une cavité chargée I, la probabilité d'avoir la cavité chargée la plus proche en II est 0,190 pour une capacité d'échange de 115,6 meq/100 g (dans ce cas les cavités *a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *f* ne sont pas chargées).

TABLEAU 4

Probabilités des différentes distances entre les cavités hexagonales chargées

meq/100 g de minéral calciné	Distance d_i						
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	d_7
115,6	0,693	0,190	0,075	0,035	0,010	—	—
87,3	0,515	0,230	0,130	0,094	0,012	0,010	—
73,5	0,440	0,244	0,144	0,120	0,022	0,015	—
70,0	0,425	0,243	0,144	0,133	0,024	0,017	0,010
43,4	0,308	0,185	0,156	0,178	0,041	0,055	0,034
20,2	0,127	0,073	0,086	0,217	0,070	0,079	0,096

TABLEAU 5

Probabilités des ensembles isolés de n cavités hexagonales chargées

meq/100 g de minéral calciné	*n*				
	1	2	3	4	5 et plus
115,6	0,307	0,421	0,217	0,047	0,008
87,3	0,485	0,389	0,106	0,018	0,002
78,5	0,516	0,364	0,095	0,015	0
70,0	0,575	0,325	0,085	0,015	0
43,4	0,740	0,217	0,040	0,003	0
20,2	0,873	0,125	0,002	0	0

Un ensemble de cavités chargées est dit isolé quand cet ensemble est entouré de cavités non chargées. Le tableau 5 donne la probabilité d'avoir un ensemble isolé de n cavités. Exemple (fig. 5 *b*) : l'ensemble $n = 2$ a une probabilité de 0,421 pour une capacité d'échange de 115,6 meq/100 g (ici, les cavités *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* et *h* ne sont pas chargées).

3. — *Distribution relative des cations monovalents sur les surfaces de deux feuillets voisins*

Les deux surfaces qui limitent l'espace interlamellaire sont désignées par FI et FS. Étant donné un cation C sur la surface FI, il est utile de connaître la répartition des cations sur la surface FS au voisinage de C. Pour cela, il faut déterminer

la disposition relative des cavités hexagonales sur les surfaces FI et FS, ce qui impose de définir le mode de superposition des feuillets. Des travaux de diffraction électronique (Mering et Oberlin, 1967) ont montré que l'empilement des feuillets se faisait avec des rotations autour d'un axe perpendiculaire aux feuillets, et qu'en aucun cas il n'y avait superposition des cavités hexagonales. Par conséquent, au-dessus d'une cavité hexagonale sur la surface FI, il peut y avoir n'importe quelle partie de la surface FS à l'exclusion d'une autre cavité hexagonale. Il en résulte un nombre infini de configurations surface FI — surface FS, dont la manipulation est impossible. Il faut donc choisir un modèle de superposition locale. Pour des raisons de simplicité nous avons été conduit à utiliser le modèle représenté sur la figure 6 : au-dessus d'une cavité hexagonale sur la surface FI il y a trois atomes d'oxygène appartenant à la surface FS. Il faut souligner qu'il s'agit évidemment d'une représentation idéalisée de la réalité.

Les cavités hexagonales sur la surface FS se classent suivant la distance qui les sépare de la cavité hexagonale C sur la surface FI : 3 cavités à D_1, 3 à D_2, 6 à D_3, etc. Les distances D_i représentent les distances entre les axes des cavités hexagonales (fig. 6).

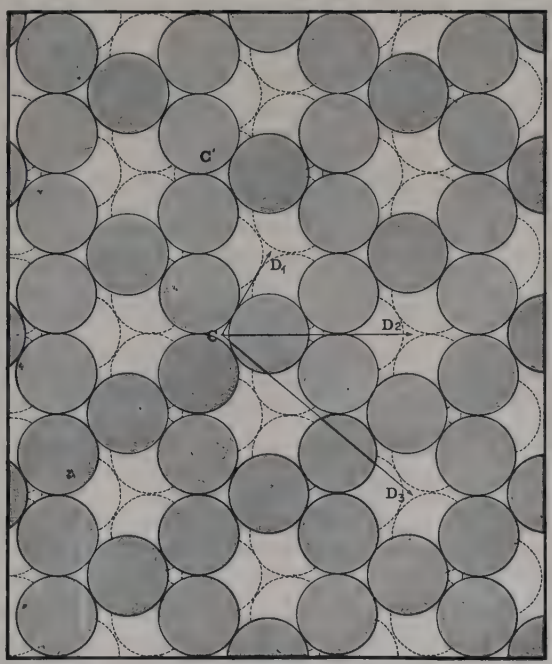


Fig. 6. — *Positions relatives des cavités hexagonales appartenant à deux feuillets voisins.*
Les cercles en traits discontinus représentent les atomes d'oxygène de la surface FI et les cercles de couleur grise correspondent aux atomes d'oxygène de la surface FS.

Compte tenu de la probabilité p d'occupation d'une cavité hexagonale par un cation monovalent, l'entourage sur la surface FS de la cavité C est en moyenne de $3p$ cations à D_1, $3p$ à D_2, $6p$ à D_3, etc. En ne considérant que les trois premières

catégories de cavités hexagonales sur la surface FS, il y a en moyenne 12 p cations au voisinage de la cavité C (soit 2,4 cations pour $p = 0{,}2$). De plus, il est utile de connaître la probabilité des configurations qui font intervenir les cavités les plus proches (à la distance D_1). En effet, nous aurons l'occasion de voir que la présence ou l'absence de cations dans ces dernières conditionne en partie l'état des molécules d'eau qui hydratent le cation situé en C. Dans la mesure où les substitutions isomorphiques d'un feuillet ne dépendent pas des substitutions des feuillets voisins, on peut admettre que les distributions sur les surfaces FI et FS sont indépendantes. Dans ces conditions, les probabilités cherchées sont :

Nombre de cations dans les cavités à D_1	0	1	2	3
Probabilités	$(1-p)^3$	$3p(1-p)^2$	$3p^2(1-p)$	p^3

Soit maintenant sur la surface FI deux cavités hexagonales chargées situées à la distance d_1 l'une de l'autre (cavités C et C', fig. 6). Les cavités hexagonales sur la surface FS les plus proches (à D_1) sont au nombre de 5. D'une façon générale, s'il y a F cavités à D_1 sur la surface FS, la probabilité d'avoir un nombre x ($x \leqslant F$) de cations situés à la distance D_1 est :

$$\frac{F!}{x!\,(F-x)!} \cdot p^x\,(1-p)^{(F-x)}.$$

B. — Énergie potentielle des cations compensateurs

L'expression de l'énergie potentielle d'un cation est la suivante :

$$WCA = WR + \overline{Wrep} = f(CP) \qquad (1)$$

où

WR = énergie d'interaction entre le cation compensateur et le réseau.

$\overline{Wrep}$ = énergie moyenne de répulsion entre un cation et les autres cations qui l'entourent.

CP = cote du cation défini par rapport au plan passant par les centres des atomes d'oxygène de la surface (fig. 7).

Il nous faut donc entreprendre une étude quantitative ou au moins semi-quantitative de ces énergies. Parmi les difficultés rencontrées, les plus importantes proviennent de la présence d'une grande surface, qui nécessite des descriptions globales, et du grand nombre de paramètres qu'il faut envisager simultanément. Pour réaliser cette étude, il est donc absolument nécessaire de définir des modèles. La charge négative du réseau par exemple, a déjà été traitée, soit comme une charge ponctuelle (Shainberg et Kemper, 1966), soit comme un anion halogéné (Kittrick, 1966 ; Kittrick, 1969). Dans ce travail, nous avons essayé de décrire le minéral avec un peu plus de détails en proposant d'autres modèles.

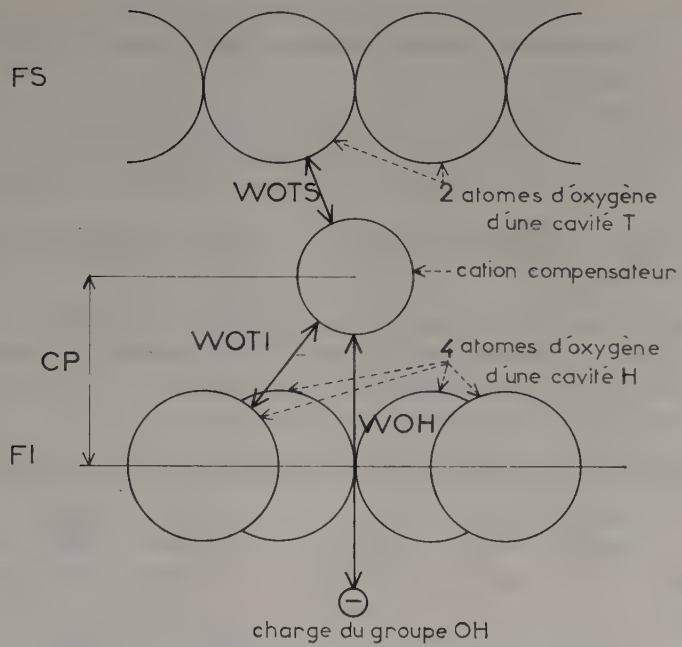


FIG. 7. — *Définition des termes énergétiques relatifs à WR*

1. — *Les interactions entre le réseau et les cations compensateurs*

En premier lieu, le réseau doit ses propriétés aux substitutions isomorphiques qui sont à l'origine d'un excès de charge électrique négative. Cependant, la présence de paires d'électrons libres sur les atomes d'oxygène de la surface du feuillet doit être prise en considération. En effet, les électrons libres jouent un rôle important dans la détermination des propriétés de certaines molécules (LENNARD-JONES et POPLE, 1951), et il est possible qu'il en soit ainsi pour les propriétés de l'argile.

Considérons un espace interlamellaire limité par les surfaces basales de deux feuillets voisins désignés par FI et FS (fig. 7). L'énergie WR peut s'écrire :

$$WR = WFI + WFS \qquad (2)$$

où WFI et WFS représentent les contributions des réseaux des feuillets FI et FS.

Soit un cation situé en face d'une cavité hexagonale chargée appartenant au feuillet FI. Nous avons :

$$WFI = WOH + WOTI$$
$$WFS = WOH' + WOTS \qquad (3)$$

avec :

WOH = énergie du cation dans le champ électrique dû à une substitution isomorphique située dans le feuillet FI.

WOH' = énergie du cation dans le champ électrique dû à une substitution isomorphique située dans le feuillet FS.

WOTI = énergie du cation dans le champ électrique dû aux six atomes d'oxygène de la cavité hexagonale chargée.

WOTS = énergie du cation dans le champ électrique dû aux trois atomes d'oxygène du feuillet FS situés en face de la cavité hexagonale chargée du feuillet FI.

En première approximation, nous négligeons le terme WOH' en raison de l'éloignement de la charge du feuillet FS et de l'effet d'écran des atomes d'oxygène de celui-ci. Il nous faut donc exprimer les énergies WOH, WOTI et WOTS.

a) *Énergie du cation dans le champ électrique dû à la charge résultant d'une substitution isomorphique (WOH).*

Les substitutions isomorphiques étant distribuées au hasard, la probabilité d'avoir une cavité hexagonale (donc un groupe OH) située près de deux substitutions est assez faible. En conséquence, nous n'avons étudié que le cas d'une substitution isolée.

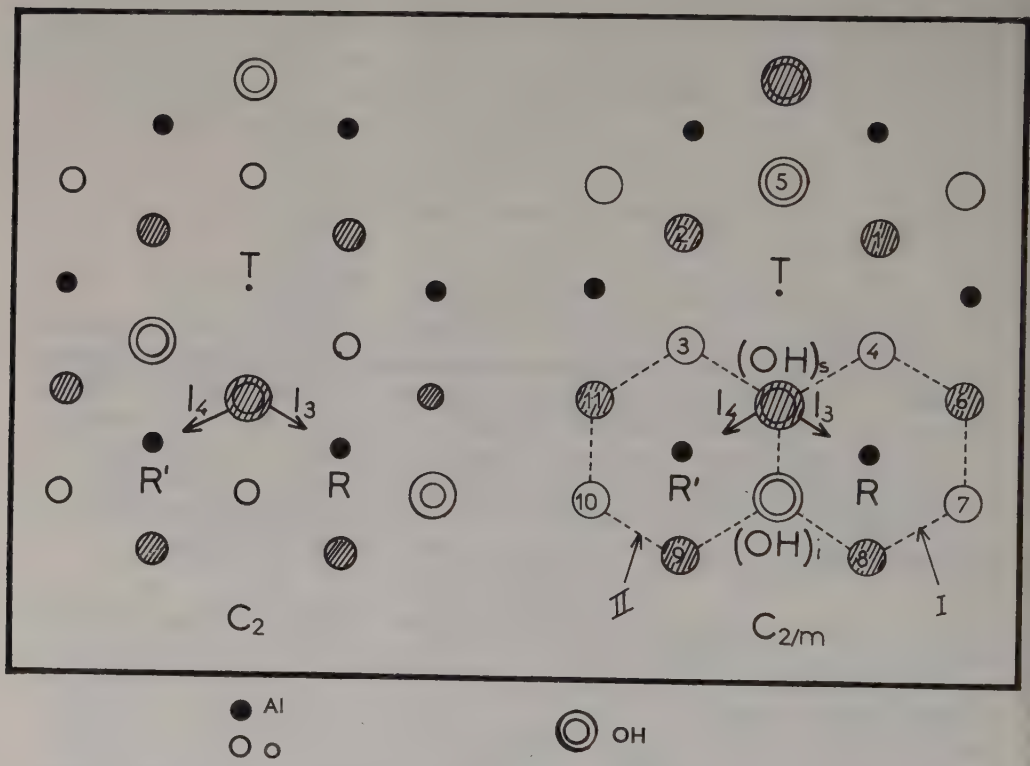


FIG. 8. — *Arrangement des atomes d'aluminium vu en projection sur le plan médian de la couche octaédrique*
Les cercles hachurés représentent les projections des atomes ou des groupes OH situés au-dessus du plan médian.

La description géométrique du système nécessite la connaissance du groupe de symétrie du feuillet. La figure 8 représente en projection sur le plan médian de la couche octaédrique, les deux arrangements possibles des atomes d'aluminium : l'arrangement holoèdre (groupe de symétrie $C_{2/m}$) et l'arrangement hémièdre (groupe

de symétrie C_2). Ce dernier correspond à la montmorillonite du Wyoming. Pour la montmorillonite de Camp-Berteau, le choix n'est pas certain. La microdiffraction électronique ne permet pas de répondre (Oberlin et Mering, 1962), et l'étude des propriétés de l'argile biionique (Na—Ca) est insuffisante pour distinguer le groupe de symétrie C_2, d'un mélange statistique des deux groupes de symétrie (Glaeser, 1953 ; Mering et Glaeser, 1954). Compte tenu de cette incertitude, notre choix a été guidé par la recherche du système le plus simple à décrire. De ce point de vue, le groupe de symétrie C_2/m a été retenu. Nous pouvons donc définir le modèle suivant : un groupe OH situé près d'une substitution isomorphique isolée de telle sorte que la position de chaque atome corresponde au groupe de symétrie C_2/m.

Utilisant ce modèle, nous pouvons alors décrire la distribution spatiale de la charge électrique résultant d'une substitution isomorphique. Il nous sera ensuite possible de déterminer le champ électrique correspondant et par conséquent, d'évaluer l'énergie WOH. Dans ces conditions, il est nécessaire de pouvoir obtenir une description du groupe OH et à cet effet, nous avons choisi de le décrire à l'aide d'orbitales moléculaires, suivant une méthode déjà utilisée pour l'étude de la molécule d'eau (Pople, 1950 ; Bader et Jones, 1963). Il faut alors définir cinq orbitales (fig. 9), chacune étant occupée par deux électrons : φ_1 pour la liaison OH, φ_2, φ_3 et φ_4 pour les paires d'électrons libres, et φ_5 pour les électrons (1*s*) de l'atome d'oxygène. Dans ce qui suit, nous ne tiendrons pas compte de φ_5 car les électrons (1*s*) doivent peu contribuer aux propriétés de OH comme c'est le cas pour la molécule d'eau (Murrel *et al.*, 1966). La description recherchée repose donc sur la détermination des paramètres suivants :

— les paramètres d'hybridation des orbitales φ_i,
— la polarité de la liaison OH,
— la longueur OH,
— la charge portée par le groupe OH : q_{OH},
— l'angle fait par la direction OH et le plan (a, b) : $\theta - \frac{\pi}{2}$, (voir fig. 9).

Tous les calculs correspondants ainsi que les valeurs de WOH sont donnés dans l'annexe II.

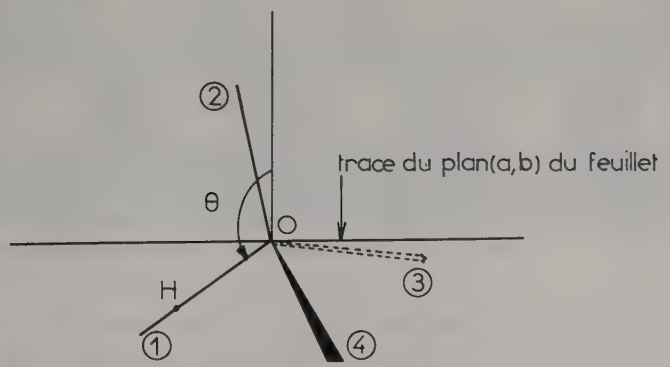


Fig. 9. — *Directions des orbitales moléculaires du groupe OH*

b) *Énergie du cation dans le champ électrique dû aux atomes d'oxygène de la surface.*

Sur la surface du feuillet, les atomes d'oxygène délimitent des cavités hexagonales et chacun d'eux est lié à deux atomes de silicium. La nature de la liaison Si—O n'est pas très bien connue et, d'après PAULING (1960), l'oxygène contribue le plus souvent à cette liaison avec deux électrons. L'atome d'oxygène conserve deux paires d'électrons libres dont le domaine de localisation est dirigé vers l'espace interlamellaire. Pour étudier le rôle de ces électrons, nous supposerons que le champ électrique dû au silicium est compensé par les atomes d'oxygène et que le champ électrique des atomes de surface n'est dû qu'aux deux paires d'électrons libres.

Dans la structure idéale du feuillet, les tétraèdres (SiO_4) sont arrangés suivant une symétrie hexagonale. Il n'en est pas ainsi pour un certain nombre de minéraux tels que les micas et la kaolinite où des distorsions entraînent une disparition de cette symétrie (FARMER et RUSSEL, 1964 ; GRIM, 1968). Il est possible que la montmorillonite présente ce genre de défaut, mais, ne disposant pas d'observations expérimentales à ce sujet, nous prendrons le modèle suivant : les atomes sont assimilés à un noyau de charge + 4 associé à deux paires d'électrons libres et sont disposés selon une symétrie hexagonale. Il est évident que ce modèle ne peut pas être utilisé pour un minéral dont les substitutions isomorphiques sont localisées dans la couche tétraédrique.

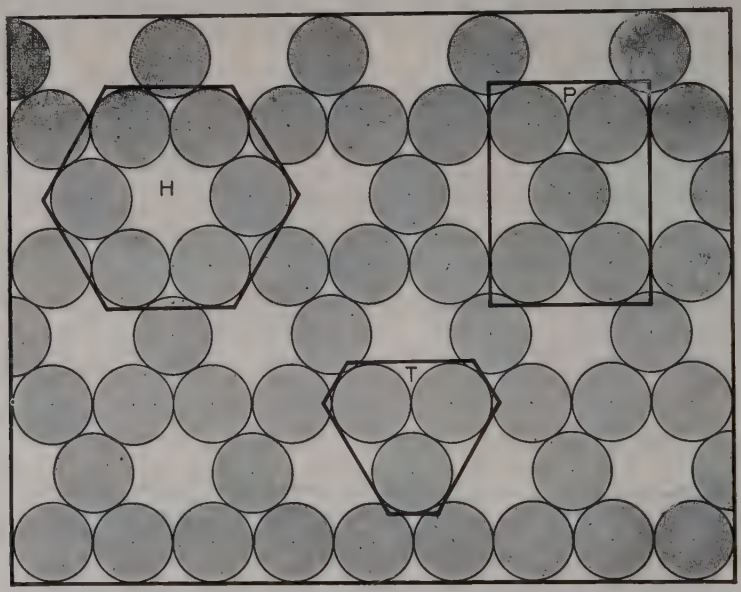


FIG. 10. — *Différents groupements d'atomes d'oxygène sur la surface du feuillet*

Pour décrire le rôle des atomes d'oxygène, il est commode de les grouper en tenant compte de certains aspects topographiques de la surface. La figure 10 représente trois groupements d'atomes dont les champs électriques sont différents et que nous avons appelés cavité H, cavité T et groupe P. Les énergies correspondantes sont calculées dans l'annexe III.

2. — *Énergie de répulsion entre les cations*

Les interactions entre cations appartenant au même feuillet peuvent être négligées. En effet, étant donné qu'en moyenne tous les cations occupent la même cote, ils se trouvent tous dans le même plan. Les seules forces non nulles sont dans ce plan, mais leur résultante est nulle du fait de l'entourage symétrique d'un cation (la symétrie doit évidemment être envisagée d'un point de vue statistique).

Nous avons vu comment décrire l'entourage d'un cation situé sur la surface FI par des cations situés sur la surface FS. Nous sommes ainsi conduit à envisager un certain nombre de configurations caractérisées par des probabilités P_i. Il est possible de décrire la variation d'énergie potentielle du cation en fonction de sa position, pour chacune des configurations (nous rappelons que le cation est sur l'axe de la cavité hexagonale chargée et que sa position est repérée par la cote CP par rapport au plan passant par les centres des atomes d'oxygène de la surface. Ce plan est appelé plan de référence). Pour chaque configuration, la position d'équilibre correspondant au minimum d'énergie potentielle est différente. Étant donné que ces configurations sont distribuées dans l'espace interlamellaire, la détermination expérimentale de la position d'équilibre donne une valeur moyenne de la cote. Il faut donc trouver une expression de cette valeur moyenne.

Pour chaque configuration, l'énergie du cation est :

$$WCA_i = WR + (Wrep)i$$

WR : énergie d'interaction avec le réseau = WFI + WFS. WR est toujours représenté par la même fonction analytique de la cote CP quelle que soit la configuration i.
(Wrep) i : énergie de répulsion entre les cations pour la configuration i.

L'énergie moyenne WCA correspondant à l'ensemble des configurations est :

$$WCA = \sum_i Pi\ [WR + (Wrep)i] = WR + \sum_i Pi\ (Wrep)i\ ;\quad \left(\sum_i Pi = 1\right)$$

Une estimation de la cote moyenne pour la position d'équilibre est alors donnée par la valeur de CP qui correspond au minimum de WCA.

La détermination de l'énergie moyenne de répulsion $\overline{Wrep} = \sum_i Pi\ (Wrep)i$, s'effectue en utilisant les résultats du paragraphe II A 2.

Considérons un cation C situé dans une cavité hexagonale chargée sur la surface FI. Soient N_1 cavités hexagonales sur la surface FS à la distance R_1 du cation C, .. Nj cavités sur la surface FS à la distance Rj (à la distance Rj correspond Dj, la distance entre les axes des cavités). Si p est la probabilité élémentaire d'avoir une cavité hexagonale chargée, donc un cation, on montre que l'énergie moyenne de répulsion est :

$$\overline{Wrep} = Z_C \cdot p \cdot \sum_{j=1}^{n} \frac{Nj}{Rj}$$

où Z_C est la charge du cation.

Étant donné que la répulsion due aux cations devient faible pour les distances supérieures à R_3 on a :

$$\overline{Wrep} \simeq Z_C^2 \cdot p \cdot \left(\frac{3}{R_1} + \frac{3}{R_2} + \frac{6}{R_3}\right)$$

Cette expression correspond à un nombre moyen de cations sur la surface FS de :

$$p\ (3 + 3 + 6) = 2{,}4 \qquad \text{pour } p = 0{,}20$$

3. — *Calcul de l'énergie potentielle des cations compensateurs*

D'après les relations (1) et (2), l'énergie potentielle d'un cation compensateur a pour expression :

$$WCA = WR + \overline{Wrep} = WFI + WFS + \overline{Wrep} = f(CP).$$

Au paragraphe A nous avons défini un modèle de superposition des feuillets tel qu'il y ait trois atomes d'oxygène (cavité T) en face d'une cavité hexagonale (cavité H). Dans ces conditions, compte tenu des formules (3) nous avons :

WFI = WOH + Énergie d'un cation dans le champ électrique d'une cavité H (= WOTI).

WFS = Énergie d'un cation dans le champ électrique d'une cavité T (= WOTS).

Les calculs des énergies développés dans les annexes II et III montrent que plusieurs paramètres restent indéterminés. Ce sont :

— la charge q_{OH} du groupe OH situé près d'une substitution isomorphique,
— l'angle β fait par les directions des orbitales des paires d'électrons libres des atomes d'oxygène de la surface.

a) *Étude de l'argile saturée par le sodium.*

Les paramètres q_{OH} et β sont obtenus par un ajustement basé sur l'observation suivante. Pezerat et Mering (1967) ont mesuré la cote du sodium par rapport au feuillet dans une montmorillonite sodique anhydre et ont trouvé une valeur

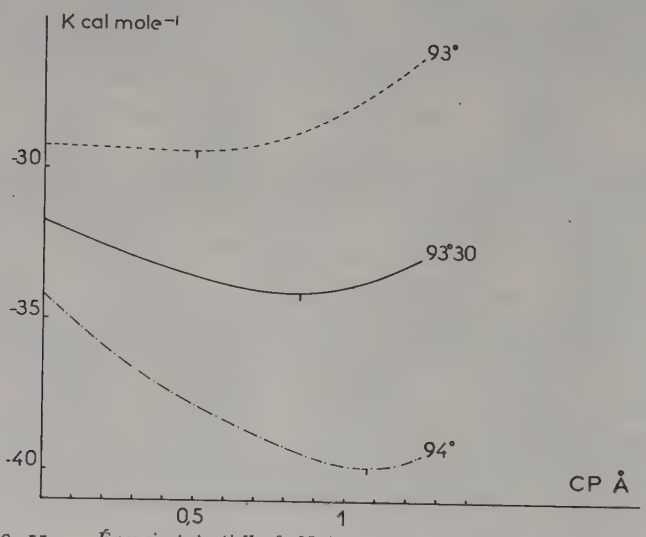


Fig. 11. — *Énergie potentielle de* Na^+ *pour différentes valeurs de l'angle* β

CP = 0,85 Å. La charge q_{OH} et l'angle β doivent donc être tels que l'énergie potentielle du cation sodium soit minimum pour cette valeur de CP. L'application de cette méthode est illustrée par les figures 11 et 12 où WCA = f(CP) est représentée :

— figure 11 : $q_{OH} = -1$; $\beta = 93°, 93°\,30', 94°$; $l = 3$ Å ;
— figure 12 : $q_{OH} = -0{,}58, -0{,}79, -1$; $\beta = 93°\,30'$; $l = 3$ Å.

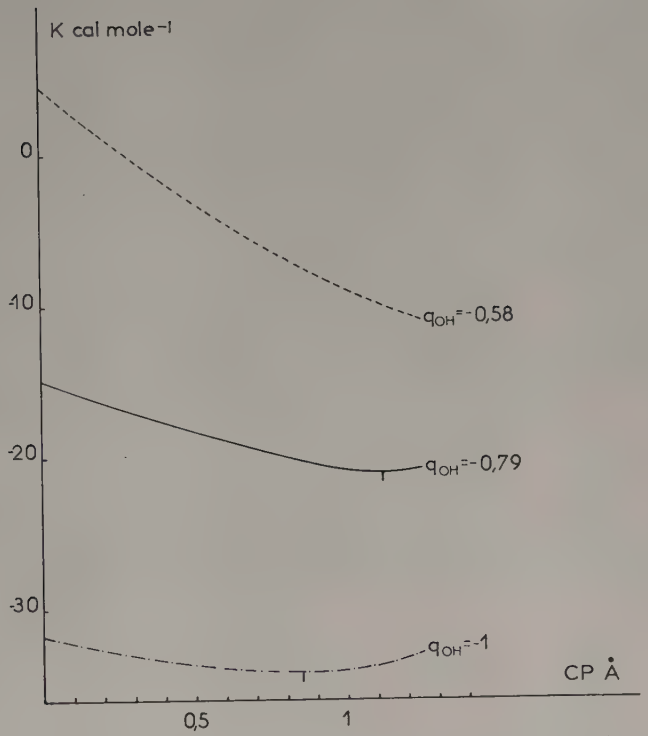


FIG. 12. — *Énergie potentielle de* Na^+ *pour différentes valeurs de la charge* q_{OH}

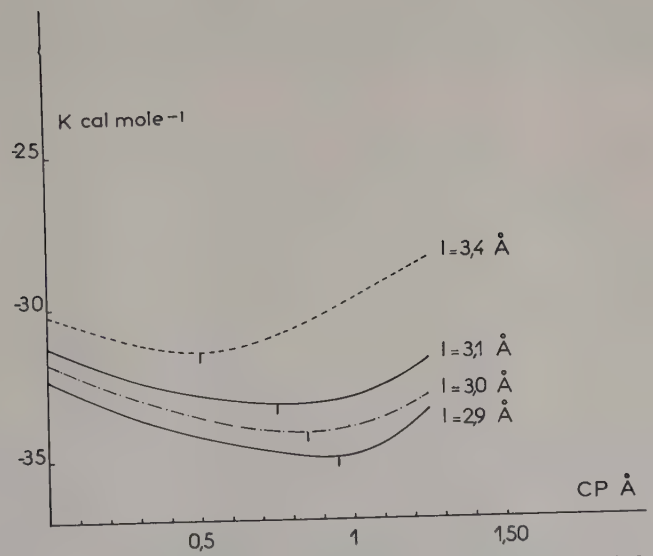


FIG. 13. — *Énergie potentielle de* Na^+ *pour différentes valeurs de l*

$l = (d001 - 6{,}6)$ Å. 6,6 Å étant la distance entre les deux plans passant par les centres des atomes d'oxygène de la surface. Pour la montmorillonite saturée par Na^+, $d001 = 9{,}6$ Å, $l = 3$ Å.

La figure 11 montre que la meilleure valeur de β est 93° 30'. Le graphique 12 indique que la charge portée par OH doit être — 1 et il ne peut pas en être autrement, car si on prend une valeur inférieure, la valeur de WFI est plus petite et la cote du minimum se trouve décalée vers les grandes valeurs. Ce décalage ne peut pas être compensé par d'autres valeurs de β. Il peut se faire évidemment que la charge de OH soit légèrement inférieure à 1, car dans les calculs nous avons pris des pas de variation assez grands (voir annexe II).

L'influence de la valeur de l sur l'énergie WCA est illustrée par la figure 13 dans le cas où $q_{OH} = -1$ et $\beta = 93° 30'$. Il apparaît ainsi que l a certainement une valeur comprise entre 2,9 et 3,1 Å, ce qui correspond à $9{,}5 \text{ Å} \leqslant d001 \leqslant 9{,}7$ Å. Il y a donc une interdépendance très étroite entre la valeur de la cote du sodium (CP = 0,85 Å) et la valeur de l'espacement interfeuillets ($d001 = 9{,}6$ Å).

b) *Argile saturée par les autres cations monovalents.*

La figure 14 donne les courbes WCA = f(CP) pour les cations K^+, Rb^+ et Cs^+ avec les paramètres : charge de OH = — 1 ; $\beta = 93° 30'$; $l = 3{,}6$ Å (K^+), 4 Å (Rb^+), 4,6 Å (Cs^+). (Les valeurs de l correspondent aux valeurs de $d001$ données dans le tableau 2.)

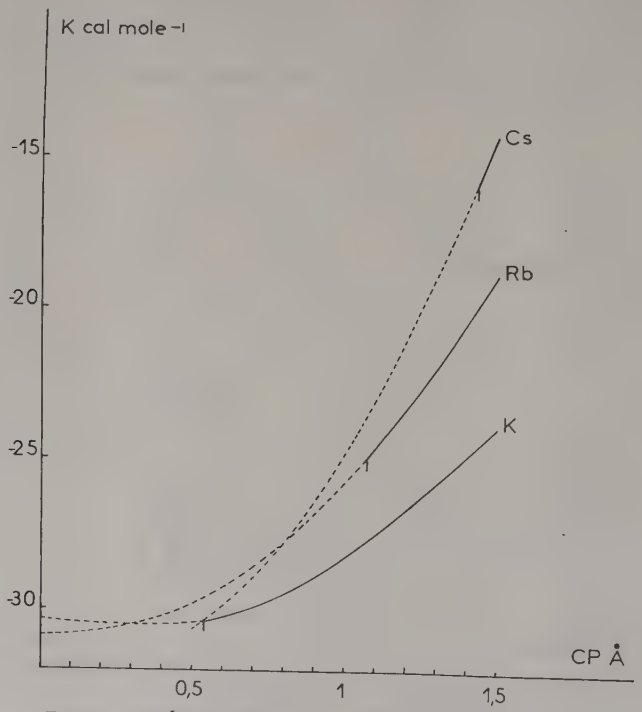


FIG. 14. — *Énergie potentielle des cations K^+, Rb^+ et Cs^+*

Pour chaque cation monovalent, les caractéristiques du minimum d'énergie potentielle sont données dans le tableau 6.

La répulsion entre les atomes d'oxygène de la surface et les cations n'a pas été évaluée, car nous nous sommes placé dans le cadre de l'approximation des sphères rigides. Il en résulte que pour K^+, Rb^+ et Cs^+, le minimum de la fonction WCA correspond à la cote pour laquelle ces cations sont tangents aux atomes d'oxygène (pour les cotes plus petites la répulsion est infiniment grande).

TABLEAU 6

Valeurs des différents termes énergétiques relatifs aux cations compensateurs

	CP Å	WFI (kcal mole^{-1})	WFS (kcal mole^{-1})	$\overline{Wrep}$ (kcal mole^{-1})	WCA (kcal mole^{-1})	E_c (kcal mole^{-1})
Li^+	0,85	— 128,4	— 51,3	+ 145,5	— 34,2	— 42
Na^+	0,85	— 128,4	— 51,3	+ 145,5	— 34,2	— 42
K^+	0,533	— 127,2	— 34,6	+ 131,4	— 30,4	— 14,5
Rb^+	1,069	— 127,8	— 36,6	+ 139,3	— 25,1	— 15,1
Cs^+	1,433	— 124	— 33	+ 141,2	— 15,8	— 7,2

Ces valeurs ont été obtenues en négligeant la polarisation des cations et la charge du feuillet FS. Le perfectionnement du calcul ne modifie pas essentiellement les résultats. La cote du sodium pour la position d'équilibre passe à 0,80 Å quand la polarisation du cation est introduite, et à 0,90 Å quand on ajoute la contribution de la charge du feuillet FS. Les cotes des autres cations restent inchangées ainsi que les classements des énergies.

C. — Forces de cohésion interfeuillets

Quand deux feuillets sont voisins, les réseaux sont à l'origine de trois types de forces :

— forces électrostatiques : dues aux charges provenant des substitutions isomorphiques et aux multipôles constitués par les électrons libres des atomes d'oxygène de la surface;

— forces de répulsion;

— forces de dispersion (Ottewill, 1966) : leur expression fait intervenir une constante (constante de Hamaker) dont très peu de valeurs sont connues. Des mesures très fines sur des micas ont conduit à la valeur de 10^{-12} erg/cm^2 (Tabor et Winterton, 1968). Il n'est pourtant pas possible d'utiliser cette valeur pour les argiles. Il faudrait, en effet, définir une valeur pour chaque configuration i (voir précédemment) et pour chaque espèce de cation. S'il en était ainsi, le problème ne

serait pas résolu pour autant, car il faudrait définir les lois d'additivité des forces dues à des configurations locales, ce qui est certainement très problématique eu égard aux difficultés soulevées par des molécules simples (Salem, 1966). Ce sont ces forces qui assurent, avec les forces multipolaires, la cohésion des feuillets de minéraux non chargés comme la pyrophyllite et le talc.

Les forces qui déterminent l'espacement entre deux feuillets, et la facilité avec laquelle ils seront écartés lors d'un processus de solvatation sont :

— Les forces qui existent entre deux réseaux. Nous venons de les examiner et la seule indication qu'il est possible d'avancer à leur sujet, concerne l'écartement entre les feuillets voisins. Plus il sera grand, plus les forces de dispersion seront faibles.

— Les forces dues aux cations. Pour essayer de les décrire, considérons le système suivant (fig. 15), dans lequel les différents termes énergétiques sont :

- Attraction du feuillet FS par le cation 2 : W_2
- Attraction du feuillet FI par le cation 1 : W_1
- Répulsion moyenne entre les deux cations : W_r.

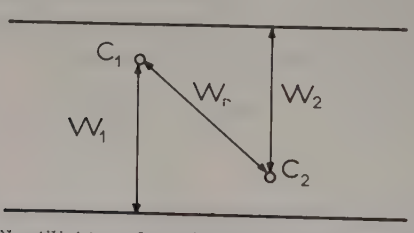


Fig. 15. — *Modèle utilisé pour déterminer la contribution des cations compensateurs à l'énergie de cohésion des feuillets*

Les deux premiers termes sont donnés par l'énergie d'un cation dans le champ électrique d'une cavité T. Le troisième terme est la répulsion moyenne entre un cation sur FI et un cation sur FS. Nous avons précédemment calculé $\overline{Wrep}$, pour 1 cation sur FI et 2,4 cations sur FS. Donc $W_r = \dfrac{\overline{Wrep}}{2{,}4}$

La somme $E_c = W_1 + W_2 + W_r$, représente la participation des cations à la cohésion. Il ne s'agit évidemment pas de l'énergie totale de cohésion.

D. — Conclusion du paragraphe II

La valeur calculée de la cote CP correspondant à la position d'équilibre est donc comprise, pour Na^+, entre 0,80 et 0,90 Å. L'accord avec la valeur expérimentale 0,85 Å est convenable. Il faut observer que si nous négligeons l'effet des paires d'électrons libres, la valeur de CP devient zéro. Le rôle des électrons libres des atomes d'oxygène de la surface est donc très important.

Dans le cadre des modèles étudiés, nous avons déterminé une fonction d'énergie

potentielle totale dont le minimum correspond à une cote du cation voisine de la cote observée. Cette fonction est caractérisée par les valeurs des paramètres de OH données dans l'annexe II. La description du groupe OH conduit aux observations suivantes :

— $q_{OH} = -1$. Compte tenu de ce que nous avons dit précédemment, la valeur exacte n'est peut-être pas — 1, mais elle en est certainement voisine. Cela traduit donc l'existence de liaisons essentiellement ioniques entre les cations octaédriques et les atomes d'oxygène.

— La liaison O—H est moins polaire que dans la molécule d'eau. Cette tendance apparaît également dans les résultats obtenus par Grahn (1964) qui montrent que la probabilité de la forme mésomère OH^- de l'ion $(OH)^-$ est assez élevée. Il en résulte que la charge positive portée par l'hydrogène est moins grande que dans H_2O. Cette propriété est compatible avec la facilité de migration des cations Li^+ dans les sites octaédriques libres lors du traitement thermique de la montmorillonite lithique (Hoffmann et Klemen, 1950 ; Glaeser et Mering, 1967 ; Prost et Calvet, 1969 ; Calvet et Prost, 1971).

— L'angle $\theta = 114°$ (fig. 9) ; la direction OH fait donc avec le plan (a, b) un angle de 24°. De plus nous avons trouvé une valeur de 4° en l'absence de substitution isomorphique. Ces angles sont tout à fait en accord avec l'absence de propriétés dichroïques des vibrateurs OH dans le domaine infrarouge (Farmer et Russell, 1964 ; Ahlrichs *et al.*, 1966).

La fonction potentielle totale correspond à une valeur de l'angle β de 93°30′. Dans ces conditions, la direction des paires d'électrons libres des atomes d'oxygène de la surface fait un angle de 46° 45′ avec cette surface. Cette valeur est plus grande que celle proposée par Emmerson (1957) (35° 15′) qui admet l'existence d'hybridation tétraédrique. La valeur de β que nous proposons correspond à un caractère p beaucoup plus marqué. L'angle de 46° 45′ est aussi l'angle fait par un groupe OH lié par liaison hydrogène à l'atome d'oxygène de la surface. Il en résulte que des alcools à chaîne carbonée liés par liaison hydrogène ont une position telle que la chaîne carbonée fait un angle de 78° 30′ avec la surface. Cette valeur doit être comparée à la valeur de 77° proposée par Brindley et Ray (1964) pour expliquer les valeurs des espacements d_{001} obtenus avec des alcools.

En résumé, les résultats essentiels sont les suivants :

— La charge du groupe OH est voisine de — 1 et l'état d'hybridation des orbitales qui décrivent les paires d'électrons libres des atomes d'oxygène de la surface est caractérisé par un angle $\beta = 93° 30'$.

— Dans l'état anhydre, les positions d'équilibre des cations K^+, Rb^+ et Cs^+ sont fixées par des contraintes stériques (les cations sont tangents aux atomes d'oxygène du réseau). Le lithium et le sodium ne peuvent pas être distingués et leurs positions sont entièrement déterminées par les attractions dues aux feuillets FI et FS.

— Les énergies des cations monovalents correspondant à la position d'équilibre se classent dans l'ordre : $Li^+ = Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

— La participation des cations à la cohésion se classe suivant l'ordre décroissant : $Li^+ = Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

— Compte tenu des forces de dispersion, la cohésion totale doit obéir au classement suivant : $Li^+ = Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$.

III. — ÉTUDE DES ÉTATS HYDRATÉS

La description des états hydratés nécessite la connaissance de la distribution des molécules d'eau par rapport aux cations et de leur énergie. Il faut donc décrire les interactions entre ces molécules d'une part, et le réseau et les cations compensateurs d'autre part. En outre, l'hydratation entraîne des modifications de l'énergie potentielle des cations. Il est important de les connaître car elles conditionnent les caractéristiques énergétiques des mouvements ioniques.

A. — Interactions relatives aux molécules d'eau

1. — *Description sommaire de la molécule d'eau* (fig. 16)

La molécule d'eau a fait l'objet de très nombreux travaux et une revue détaillée a été donnée par Eisenberg et Kauzmann (1969). Les descriptions proposées sont de deux types. Les unes sont basées sur des orbitales moléculaires (Pople, 1950 ; Ellison et Schull, 1955 ; Bishop et Randic, 1966 ; Horsley et Fink, 1969), les autres reposent sur la définition de modèles de charges ponctuelles (Bernal et Fowler, 1933 ; Verwey, 1942 ; Pople, 1951).

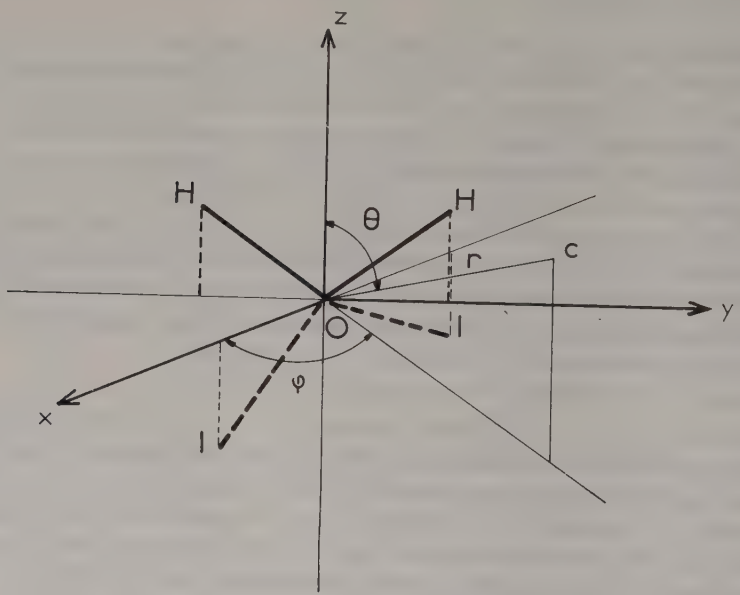


Fig. 16. — *Description de la molécule d'eau*

Une image commode est donnée par l'utilisation des orbitales moléculaires équivalentes (Duncan et Pople, 1953 ; Bader et Jones, 1963). Les électrons sont essentiellement localisés dans quatre régions de l'espace autour de l'atome d'oxygène : les deux liaisons OH, et les deux paires d'électrons libres. L'état d'hybridation des orbitales atomiques n'est pas tout à fait tétraédrique (sp^3). La direction OH n'est pas un axe de symétrie pour la distribution des électrons de liaison (Duncan et Pople, 1953 ; Bader et Jones, 1963) et cela a pour conséquence l'existence

d'un moment dipolaire perpendiculaire à OH (Burnelle et Coulson, 1957). Enfin, les électrons des atomes d'hydrogène ne sont pas totalement localisés (Bader et Jones, 1963).

La distribution des charges d'une molécule se caractérise souvent par la définition de moments multipolaires. Le plus important est le moment dipolaire dont les termes sont (Duncan et Pople, 1953) : paire libre : 3,03 D, liaison : — 6,82 D, proton : 5,63 D, total : 1,84 D [1] (le sens positif est celui de la direction OH projetée sur l'axe C_2 de la molécule). Il faut remarquer la contribution importante des paires d'électrons libres.

Les composantes du moment quadripolaire n'ont pas été déterminées expérimentalement, tout au moins d'une façon directe. La comparaison des chaleurs d'hydratation des ions F^- et K^+ fournit une valeur de $(\theta_a + \theta_b) = 3{,}9\ 10^{-26}$ u.e.s., $\theta_a = Q_{zz} - Q_{xx}$, $\theta_b = Q_{zz} - Q_{yy}$ (Buckingham, 1957). D'autres déterminations consistent à calculer les valeurs des composantes à partir de fonctions d'onde élaborées. Utilisant les fonctions d'Ellison et Schull (1955) et de Mc Weeny et Ohno (1960), Glaeser et Coulson (1965) trouvent les valeurs suivantes :

$$\theta_{xx} = -6{,}56\ 10^{-26} \text{ u.e.s.}, \quad \theta_{yy} = -5{,}18\ 10^{-26} \text{ u.e.s.}, \quad \theta_{zz} = -5{,}73\ 10^{-26} \text{ u.e.s.}$$

Ces auteurs ont également déterminé les composantes du moment octupolaire :

$$R_{xzx} = R_{xzx} = R_{zxx} = -1{,}08\ 10^{-34} \text{ u.e.s.},$$
$$R_{yyz} = R_{yzy} = R_{zyy} = -0{,}50\ 10^{-34} \text{ u.e.s.},$$
$$R_{zzz} = -2{,}75\ 10^{-34} \text{ u.e.s.}$$

Toutes les composantes du moment quadripolaire sont négatives, ce qui traduit une contribution essentielle des électrons, par opposition au moment dipolaire qui est positif, ce qui indique une contribution essentielle des charges positives (Glaeser et Coulson, 1965).

La distribution des charges dans la molécule peut également être décrite par la détermination des charges portées par les atomes. L'analyse de populations (Mulliken, 1955 *a*, 1955 *b*) donne des estimations de ces charges :

atome d'oxygène : 0,35 u.a.
atome d'hydrogène : 0,175 u.a.

Delbène et Pople (1970) proposent 0,383 u.a. pour l'oxygène, 0,192 u.a. pour l'hydrogène.

Cependant, la seule connaissance de ces charges n'est pas suffisante pour décrire la molécule, car la présence des paires libres fait que la distribution des charges ne peut pas être représentée dans un plan.

Une autre constante physique fondamentale de la molécule est la polarisabilité α. La polarisabilité moyenne $\bar{\alpha}$ déduite de l'indice de réfraction extrapolé aux longueurs d'onde infinies est $1{,}444\ 10^{-24}$ cm^3 (in Eisenberg et Kauzmann, 1969). Des mesures de la constante de Kerr effectuées sur l'eau liquide (Meyer, in Eisenberg et Kauzmann, 1969) indiquent une faible anisotropie de la polarisabilité, de telle sorte que la valeur moyenne peut être utilisée.

2. — *Les différents types d'interactions*

(Les détails concernant les calculs des énergies relatives à ces interactions sont donnés dans l'annexe IV.)

a) *Interactions cation-eau.*

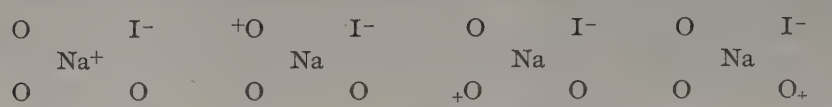
α) *Nature de la liaison cation-eau.*

L'étude de l'hydratation des ions a fait l'objet de nombreuses théories. Celles proposées par Bernal et Fowler (1933), Eley et Evans (1938) et Verwey (1942) considèrent que les interactions entre le cation et les molécules d'eau qui l'entourent sont de nature purement électrostatique. Cependant, la présence de paires d'électrons libres peut laisser supposer la possibilité d'une liaison partiellement covalente. Des complexes formés par des cations monovalents et des molécules organiques ont été décrits : complexes formés par le tétrahydrofuranne, le diéthyloxyde, et la pyridine avec le sodium (Schaschel et Day, 1968), l'acétone avec le sodium et le lithium

[1] 1 D = 10^{-18} u.e.s.

(YAMADA, 1960 *a*, 1960 *b*), le dibenzoyle-méthanate et les cations alcalins. Pour ces derniers, la stabilité se classe dans l'ordre : $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ (BASOLO et PEARSON, 1960).

Étant donné la différence d'énergie entre les niveaux s et p d'un cation alcalin, une liaison faisant intervenir l'orbitale p semble improbable. Comme seule l'orbitale s peut participer à la liaison, les complexes entre le lithium, le sodium et l'acétone ont été décrits à l'aide d'un modèle de liaison « tournante » (YAMADA, 1960 *a*, 1960 *b*) :



L'étude spectroscopique (infrarouge et ultraviolet) a permis d'évaluer le caractère covalent de cette liaison :

O—Li^+	13 p. 100
O—Na^+	8 p. 100

L'application de la méthode C. N. D. O. à l'étude de l'hydratation des cations a montré qu'il pouvait y avoir un petit transfert de charge sur le cation (BURTON et DALY, 1970) : 0,11 u. a. pour Li^+, 0,06 u. a. pour Na^+.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire effectuées sur des solutions aqueuses montrent que la contribution des effets non électrostatiques est négligeable pour les cations alcalins et conduisent à considérer la liaison cation-molécule d'eau comme une liaison essentiellement ionique (HINDMAN, 1962).

Comme le soulignent GONTCHAROV *et al.* (1967), la comparaison des potentiels d'ionisation des cations alcalins et de l'eau (12,56 eV) n'est évidemment pas favorable à la formation d'une liaison covalente. Dans un même ordre d'idée, les valeurs des électronégativités de l'oxygène et des cations monovalents font prévoir des liaisons ayant un caractère covalent de l'ordre de 20 p. 100 (PAULING, 1960).

Par conséquent, la liaison entre l'eau et les cations alcalins ne semble pas devoir présenter un caractère covalent marqué. Il nous a donc paru raisonnable de la décrire comme une liaison ionique.

β) *Expression de l'énergie d'interaction cation-eau.*

L'énergie d'interaction entre un cation et une molécule d'eau s'écrit :

$$W_h = W_p + W_m + W_{pol} + W_{dr}$$

où

W_p = énergie correspondante à la molécule d'eau non polarisée,
W_m = énergie correspondante aux moments induits dans la molécule d'eau,
W_{pol} = énergie de polarisation de la molécule d'eau,
W_{dr} = énergie de dispersion et de répulsion entre le cation et une molécule d'eau.
On a :

$$W_p = Z_c \text{ (charge du cation)} \times V \text{ (potentiel dû à } H_2O).$$

Le potentiel V peut être déterminé, soit sur la base d'un modèle de charges ponctuelles (BERNAL et FOWLER, 1933 ; VERWEY, 1942 ; POPLE, 1951), soit en tenant compte des moments multipolaires (BUCKINGHAM, 1957 ; VASLOW, 1963).

Dans ce dernier cas, l'évaluation serait plus exacte (Eisenberg et Kauzmann, 1969) car les modèles de charges ponctuelles constituent une simplification trop grande de la vraie distribution de charge, conduisant à des valeurs erronées des moments d'ordre élevé. En conséquence, nous avons utilisé un modèle proposé par Coulson et Eisenberg (1966) : la distribution des charges est représentée par un dipôle ponctuel, un quadripôle ponctuel et un octupôle ponctuel, tous situés sur le noyau de l'atome d'oxygène.

Les termes W_m et W_{pol} sont calculés en considérant la molécule d'eau comme une sphère isotrope et polarisable de polarisabilité moyenne $\alpha = 1{,}444 \cdot 10^{-24}$ cm^3. Les évaluations numériques montrent, en particulier que la polarisation par le cation est plus importante que celle due au réseau. Par exemple : pour une molécule d'eau tangente à un cation Na^+ situé à la cote CP = 0,95 Å, on a :

moment induit par le cation : $\mu_c = 1{,}28 \cdot 10^{-18}$ u. e. s.
moment induit par le réseau : $\mu_R = 0{,}35 \cdot 10^{-18}$ u. e. s.

L'énergie de dispersion est évaluée à l'aide de la formule de London (Buckingham, 1967 ; Salem, 1965). Elle est faible : 0,1 kcal mole^{-2} pour Li^+, 0,5 kcal mole^{-1} pour Cs^+. Enfin, l'énergie de répulsion est décrite à l'aide du modèle des sphères rigides (Buckingham, 1957) dont nous donnons une justification dans l'annexe IV.

b) *Interactions entre les molécules d'eau.*

Elles sont de trois types :

— Les interactions électrostatiques : elles sont dues aux propriétés polaires des molécules d'eau. Nous les avons évaluées en ne tenant compte que des moments dipolaires permanents et induits à l'aide d'un modèle de trois molécules d'eau situées symétriquement autour d'un cation.

— Les interactions de répulsion et de dispersion : leur évaluation repose sur la formule donnée par Margenau et Myers (1944). Les énergies correspondantes sont faibles (valeurs maximum : répulsion : + 0,58 kcal mole^{-1} ; dispersion : — 0,8 kcal mole^{-1}) et nous les avons négligées.

— Les interactions par liaisons hydrogène. Elles sont essentiellement à l'origine des associations intermoléculaires des molécules d'eau. La distance qui sépare deux molécules ainsi liées est de 2,73 Å et l'énergie de liaison correspondante est 6,03 kcal mole^{-1} (Delbene et Pople, 1970). Cette liaison entraîne une modification de la distribution des charges dans la molécule, telle que la charge positive de l'hydrogène et la charge négative de l'oxygène sont augmentées. Il en résulte que les liaisons hydrogène peuvent être décrites comme un phénomène coopératif (Frank, 1958 ; Delbene et Pople, 1970).

Dans l'eau, Hagis *et al.* (in Hindman, 1962) estiment qu'il y a 1,82 liaison hydrogène par molécules à 0°C. Ceci correspond à une énergie d'interaction de 10,9 kcal mole^{-1}. Cette valeur peut servir de base pour estimer l'énergie des molécules d'eau liées de cette façon dans l'espace interlamellaire de l'argile hydratée.

c) *Interactions entre les molécules d'eau et le réseau.*

Des études récentes ont montré que l'adsorption de l'eau sur la montmorillonite modifiait les valeurs des paramètres *a* et *b* de la maille (Low *et al.*, 1970 ; Eirish et Tret'yakova, 1970). Cependant, nous ne pouvons pas tenir compte de ce fait

car nous avons utilisé des modèles trop simplifiés pour pouvoir décrire, en les utilisant, des changements relativement faibles. Nous envisagerons donc les interactions eau-réseau, en supposant que ce dernier conserve des propriétés constantes au cours de l'hydratation de l'argile.

Deux types d'interactions sont possibles : les unes sont purement électrostatiques, les autres font intervenir des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface.

Les interactions électrostatiques concernent l'énergie des dipôles permanents et induits et du quadripôle de la molécule d'eau dans le champ électrique du réseau. Celui-ci est dû essentiellement aux atomes d'oxygène de la surface (cavités H et T), le rôle des charges résultant des substitutions isomorphiques étant peu important du fait de leur éloignement et de l'effet d'écran dû aux cations compensateurs et aux atomes du réseau. Les calculs montrent que ces interactions déterminent en grande partie l'orientation par rapport au feuillet, des molécules d'eau voisines des cations.

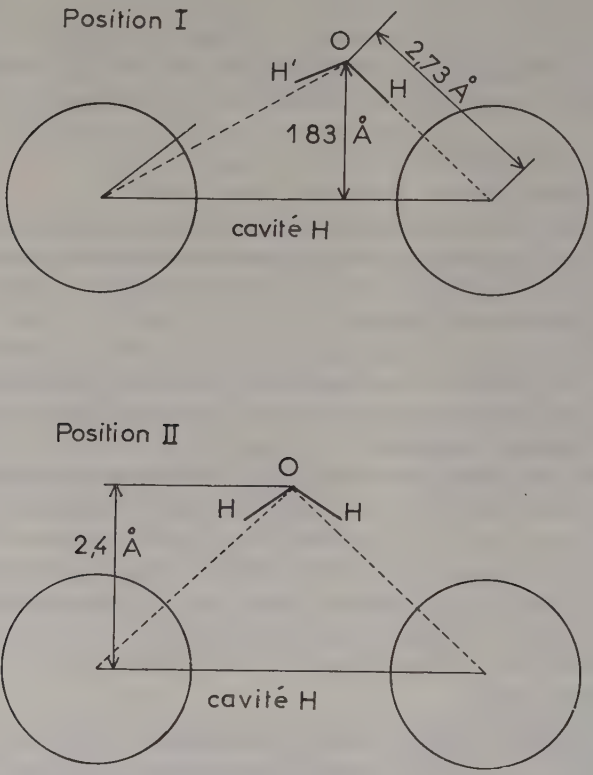


FIG. 17. — *Liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et les atomes d'oxygène de la surface*

Les orbitales des paires d'électrons libres des atomes d'oxygène font un angle de 45° 46′ avec la surface. Cette orientation peut permettre l'établissement de liaisons hydrogène si la molécule d'eau se trouve dans une cavité hexagonale. De plus, l'excès d'électrons de ces atomes par rapport à l'oxygène de l'eau, et le caractère p marqué des orbitales libres, sont des facteurs favorables (MURREL, 1969).

La figure 17 indique les deux positions et orientations les plus favorables pour lesquelles les énergies sont les suivantes :

Position I — orientation HOH', cote 1,85 Å WLR = — 8,8 kcal mole^{-1}(m_{I_2})
Position II — orientation HOH, cote 2,40 Å WLR = — 5,8 kcal mole^{-1}(m_{II_2})

Dans le calcul de ces valeurs nous avons également tenu compte de l'énergie des dipôles dans le champ électrique des atomes d'oxygène de la cavité hexagonale (les renseignements nécessaires à la détermination des énergies des liaisons hydrogène sont données par DELBÈNE et POPLE (1970)).

B. — LES ÉTATS D'HYDRATATION DE L'ARGILE

C'est la variation de l'espacement apparent *d*001 en fonction de la teneur en eau qui nous a permis de définir les états 1 et 2. Ils correspondent à un écartement entre les feuillets qui fixe à la fois le volume de l'espace interlamellaire et la valeur du champ électrique dû au réseau. Les molécules d'eau adsorbées sur la surface interne se trouvent donc dans des conditions stériques et énergétiques données pour chacun des états 1 et 2. Il faut bien noter que ces états ne correspondent pas à une teneur en eau déterminée. Ainsi peut-on déjà observer l'état 1, alors que tout l'espace interlamellaire n'est pas rempli de molécules d'eau.

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit les méthodes de calculs des différentes énergies d'interaction. Ces renseignements joints aux caractéristiques de la distribution des cations données au cours de l'étude de l'état anhydre permettent d'aborder la description des états hydratés.

1. — *Premier état d'hydratation. État* 1

Il est important de distinguer les molécules d'eau voisines des cations compensateurs de celles qui en sont éloignées. Ces deux grandes catégories sont en fait constituées par plusieurs populations qui dépendent pour la première, en particulier, de la distribution des cations.

a) *Distribution des molécules d'eau voisines des cations.*

Quand les cations situés sur la surface FI n'ont pas de voisins situés sur la surface FS, les molécules peuvent occuper trois positions (fig. 18). Selon qu'elles se trouvent près de 1, 2 ou 3 cations, nous les noterons m_{I_a}, m_{II_a}, m_{III_a}. Dans le cas contraire, d'autres catégories de molécules apparaissent.

Considérons un cation isolé sur la surface FI. Sur la surface FS, se trouvent trois cavités hexagonales voisines. Supposons que l'une d'elles soit occupée par un cation. Les molécules d'eau peuvent alors se répartir de deux façons.

1° *Mode de répartition* TD (fig. 19) : le cation sur la surface FI peut conserver son entourage de trois molécules d'eau ou ne pas le conserver (c'est alors le cation sur la surface FS qui le conserve). Dans le premier cas, le cation sur FI a trois molécules voisines et le cation sur FS n'en a que deux : nous appellerons ce mode TDI (fig. 19 *a*). Dans le deuxième cas, c'est l'inverse, nous l'appellerons mode TDS (fig. 19 *b*).

Étant donné que ces deux modes TDI et TDS sont également probables, nous affecterons une probabilité 0,5 à chacun. Pour l'ensemble de deux cations, l'un sur FI, l'autre sur FS, ces deux modes sont évidemment identiques. Comme nous ne décrivons que l'entourage d'un cation sur la surface FI, il faut tenir compte de ces deux arrangements.

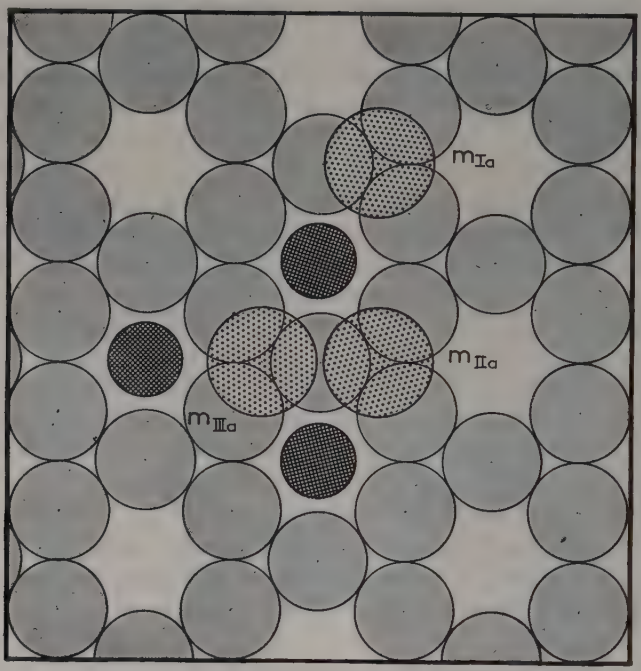


FIG. 18. — *Différentes catégories de molécules d'eau*
Les cations situés sur la surface FI n'ont pas de cations voisins situés sur la surface FS

cations compensateurs

molécules d'eau

atomes d'oxygène de la surface

Ce mode TD fait apparaître une nouvelle catégorie de molécules d'eau : celles qui sont situées près de deux cations, l'un sur la surface FI, l'autre sur la surface FS. Nous les noterons m_{II_b}. Leur interaction avec le cation sur FI est différente selon les modes TDS et TDI, aussi distinguerons-nous :
molécules dans le mode TDS : $m_{II_{bs}}$; molécules dans le mode TDI : $m_{II_{bt}}$.

Compte tenu des probabilités des différentes configurations des cations, le nombre moyen, par cation, de chaque catégorie de molécules peut être calculé (annexe V). En admettant qu'autour d'un cation isolé il peut y avoir au plus trois molécules d'eau, on obtient :

$$1{,}553\ m_{I_a}\ ;\qquad 0{,}420\ m_{II\,b}\ ;\qquad 0{,}369\ m_{II_{bs}}\ ;\qquad 0{,}324\ m_{II_{bt}}.$$

Soit un nombre moyen total de 2,67 molécules par cation.

2° *Mode de répartition* TA (fig. 19 *c*) : une autre catégorie de molécules apparaît :

les molécules situées entre un cation sur FI et un cation sur FS, dans le plan passant par les deux cations. Nous les désignerons par m_{I_b}.

Le nombre moyen de molécules d'eau par cation est 2,52 pour Li^+ et Na^+, 2,14 pour K^+, Rb^+ et Cs^+. Cette différence provient du fait que l'espace disponible pour les molécules du type m_{I_b} est insuffisant avec les gros cations. La répartition est la suivante :

Li^+, Na^+ : 1,684 m_{I_a} ; 0,457 m_{II_a} ; 0,381 m_{I_b}.

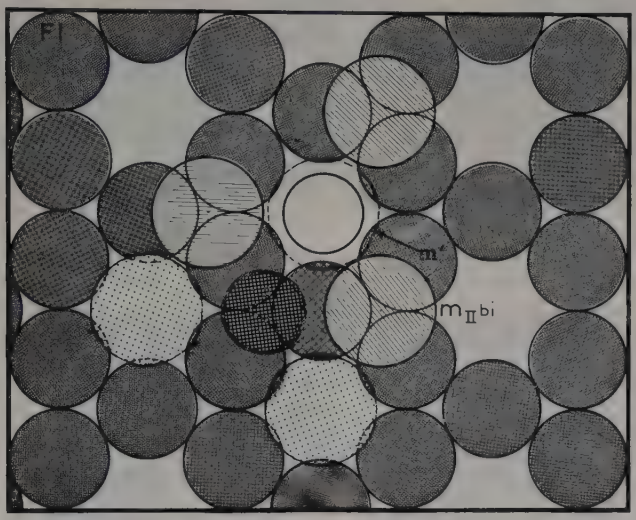
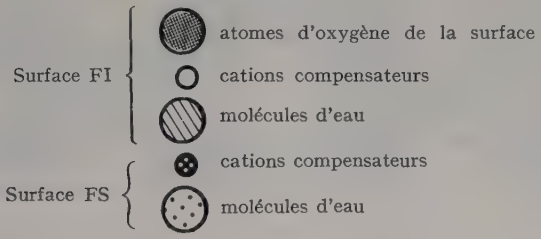


FIG. 19. — *Différentes catégories de molécules d'eau*
Le cation situé sur la surface FI a un cation voisin situé sur la surface FS

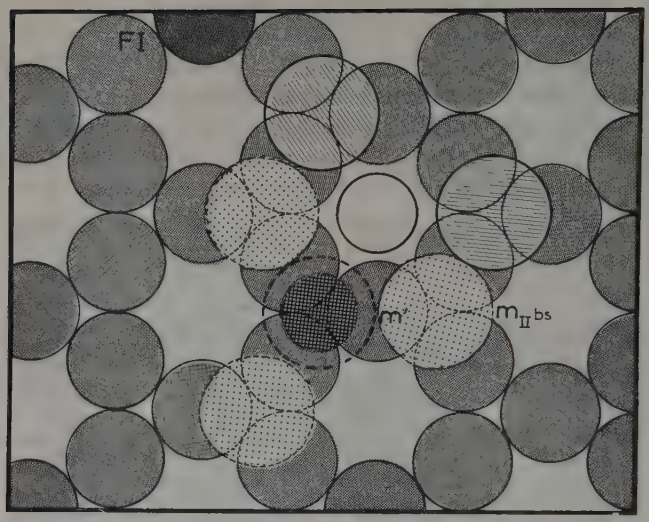


b) *Caractéristiques énergétiques des différentes catégories de molécules d'eau.*

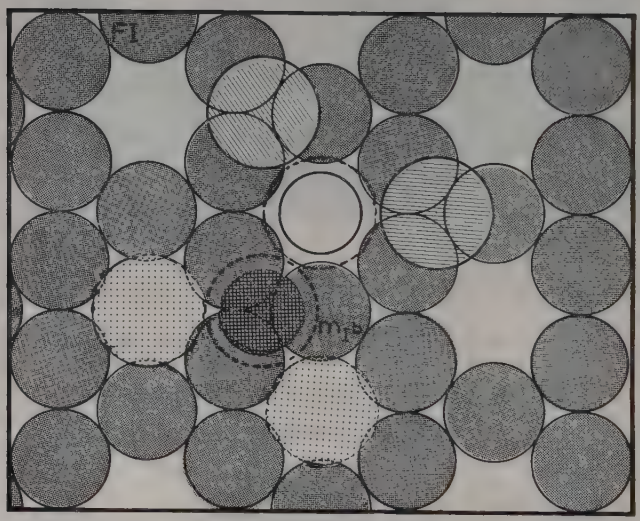
α) *Molécules voisines des cations.*

(Le détail des calculs et leur discussion sont exposés dans l'annexe IV).

Le tableau 7 donne l'énergie des différentes catégories de molécules d'eau précédemment définies. Nous constatons que le classement des énergies relatives aux molécules m_{I_a} et m_{II_a} est le même que celui des chaleurs d'hydratation (BERNAL et FOWLER, 1933 ; ELEY et EVANS, 1938 ; BUCKINGHAM, 1957). Ceci est dû au fait que ces molécules sont dans des positions voisines de celles qu'elles occupent dans des solutions.

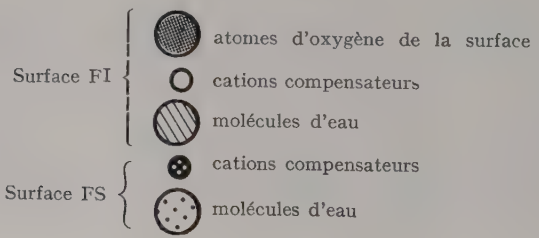


b



c

FIG. 19. — *Différentes catégories de molécules d'eau*
Le cation situé sur la surface FI a un cation voisin situé sur la surface FS
— *b* : mode de répartition TDS
— *c* : mode de répartition TA



L'étude des variations de l'énergie de la molécule d'eau située près d'un cation isolé en fonction de sa position et de son orientation, montre que l'état le plus stable est tel que la molécule est tangente au cation et que son axe C_2 est aligné ou presque avec la direction cation-oxygène (de H_2O). Cette position et cette orientation sont modifiées par la présence d'autres cations comme l'indiquent les caractéristiques des molécules m_{II_a}, m_{I_b} et m_{II_b}. *A priori*, il est possible de concevoir que d'autres molécules d'eau puissent également intervenir par l'établissement de liaisons hydrogène. Ce serait le cas, en particulier, d'une configuration où les molécules voisines des cations auraient une position et une orientation semblables à celles qu'ont les molécules dans la glace. L'étude des énergies correspondantes montre que cette situation n'est pas possible, car elle ne constitue pas l'état le plus stable (sauf peut-être pour Cs^+), et surtout parce qu'elle impose une indépendance entre les propriétés des molécules adsorbées et la nature des cations compensateurs, ce qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux.

TABLEAU 7

Energies des différents types de molécules d'eau

	m_{I_a}	m_{II_a} (1)	m_{I_b} (2)	$m_{II_{bs}}$	$m_{II_{bf}}$
Li^+	— 31,1	— 15,5	— 15,1	— 1,1	— 32,0
Na^+	— 25,9	— 13,1	— 10,2	— 0,1	— 26,1
K^+	— 19,1	— 10,0		— 0,9	— 20,3
Rb^+	— 16,8	— 9,0		— 4,8	— 15,1
Cs^+	— 14,6	— 8,2		— 9,6	— 15,1

Les énergies sont exprimées en kcal $mole^{-1}$.

(1) Une molécule m_{II_a} est entre deux cations sur la surface FI, C_1 et C_2. Quand ils sont identiques, la molécule a la même probabilité d'être près de C_1 que de C_2. La valeur indiquée est donc la moyenne correspondant aux deux configurations.

(2) Les valeurs données sont aussi les moyennes de deux configurations : H_2O près du cation sur la surface FI, H_2O près du cation sur la surface FS.

β) *Molécules éloignées des cations.*

Les interactions avec le réseau peuvent être de nature multipolaire ou être dues à des liaisons hydrogène. Ces dernières ne s'établissent que si la molécule se place à l'aplomb d'une cavité hexagonale où elle peut occuper deux positions qui caractérisent les types $m_{II_{l_2}}$ et $m_{II_{l_2}}$ définis précédemment. Il leur correspond des énergies de 8,8 et 5,8 kcal $mole^{-1}$ (WLR). La proximité des deux surfaces limitant l'espace interlamellaire interdit la présence de molécules voisines liées au réseau par liaisons hydrogène (cette situation donne lieu à des états répulsifs). Ces catégories de molécules ne peuvent donc exister qu'isolément. Ceci, joint au fait qu'elles doivent occuper des positions déterminées, montre que leur nombre est certainement très limité. Il est cependant possible que ce nombre soit plus grand sur les surfaces externes où il n'y a pas de compétition entre les réseaux.

Dans l'espace interlamellaire, les relations entre les molécules d'eau éloignées

des cations sont au moins qualitativement du même type que dans l'eau liquide. Par analogie, il est donc possible de décrire les interactions intermoléculaires, soit sur la base de la formation et de la disparition continue des liaisons hydrogène (Bernal et Fowler, 1933 ; Haggis *et al.*, 1952 ; Pauling, 1960), soit sur la base de liaisons hydrogène déformées (Lennard-Jones et Pople, 1951).

Plusieurs catégories de molécules peuvent être définies en fonction du nombre de liaisons hydrogène qu'elles contractent (0, 1, 2, 3, 4). Différents travaux ont eu pour but d'estimer la probabilité de chaque catégorie (Nemethy et Scheraga, 1962 ; Buijs et Choppin, 1963), ou la proportion de liaisons hydrogène rompues. A 25°C, cette proportion est d'environ 10 p. 100 du nombre maximum qui est de deux liaisons hydrogène par molécule (Haggis *et al.*, 1952). Autrement dit, dans l'eau liquide, il y aurait en moyenne 1,8 liaisons hydrogène par molécule. Du fait des contraintes stériques dans l'espace interlamellaire, une molécule ne peut contracter que trois liaisons hydrogène au maximum. L'énergie moyenne d'interaction d'une molécule éloignée des cations a donc pour valeur limite supérieure l'énergie correspondant à 1,8 liaison hydrogène, soit 10,8 kcal mole^{-1} (WLE). La proximité des deux réseaux ne constitue pas un obstacle et il en résulte que de nombreuses molécules peuvent ainsi être liées, de telle sorte que leur tendance à posséder un entourage tétraédrique soit satisfait le mieux possible, compte tenu de l'espace disponible. En utilisant ce principe, Mamy (1968) a proposé un arrangement des molécules sur la surface. Enfin, il faut noter que le caractère coopératif des liaisons hydrogène doit jouer un rôle important (Frank, 1958 ; Low, 1961), en particulier dans la formation de polymères cycliques (Delbène et Pople, 1970).

La situation des molécules voisines de celles qui sont liées aux cations est difficile à décrire, car il doit y avoir une compétition entre les champs électriques des cations et des molécules d'eau, comme cela a été suggéré pour les solutions aqueuses d'électrolytes (Gurney, 1953 ; Frank et Wen-Yang-Wen, 1957 ; Sparnay, 1966).

2. — *Deuxième état d'hydratation. État 2*

La description de cet état est difficile, car nous ne disposons pas de données précises mises à part les valeurs des espacements *d*001. Nous avons donc choisi d'examiner deux cas extrêmes :

1° L'état 2 est formé par un simple remplissage de l'espace interlamellaire, les cations restant à la même place que dans l'état 1.

2° Dans l'état 2, les cations ont un entourage de molécules d'eau le plus proche possible de celui qu'ils ont en solution.

a) *Première description de l'état 2.*

Les molécules d'eau qui viennent s'ajouter près des cations sont de deux catégories :

— Celles qui n'avaient pas de place dans l'état 1 : molécules *m'* (fig. 19).

— Celles qui viennent se placer au-dessus des trois molécules d'eau qui entourent le cation : molécules *ms*.

Les premières sont du type *a* (m_{I_a}, m_{II_a}), et nous connaissons les valeurs de leur énergie d'interaction avec les cations. Les deuxièmes, quand il n'y a pas de cation

voisin sur FS, sont appelées ms_0. Quand il y a un cation sur FS, la molécule est appelée ms_1 et elle ne peut exister que dans le mode de superposition TD. Les énergies correspondantes sont calculées avec les mêmes approximations que pour les molécules m_{II_a}. La distribution des différentes catégories de molécules est obtenue comme précédemment. On a :

$$1{,}954\ m_{I_a}\ ; \qquad 0{,}523\ m_{II_a}\ ; \qquad 0{,}756\ m_s\ (0{,}513\ m_{so} + 0{,}243\ m_{sl}).$$

b) *Deuxième description de l'état 2.*

Compte tenu de l'espace disponible quand les feuillets sont écartés, les cations doivent se trouver dans une situation voisine de celle qu'ils occupent en solution. Cependant, un espacement apparent de 15,5 Å ne permet pas l'existence de plusieurs sphères d'hydratation. Il nous faut donc tenir compte des molécules d'eau immédiatement voisines du cation. Plusieurs travaux ont conduit à l'évaluation du nombre de ces molécules dans les solutions aqueuses d'électrolytes.

La chaleur d'hydratation calculée correspond à la chaleur d'hydratation mesurée pour un nombre de molécules d'eau voisines du cation, variable selon le type de calcul. Les nombres correspondants sont donnés dans le tableau 8.

TABLEAU 8

Nombre de molécules d'eau immédiatement voisines d'un cation

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Auteurs
4	4	4	4	4	Buckingham, 1957
—	6	6	6	6	Moelwyn-Hugues, 1948
4	—	6-8	6-8	6-8	Verwey, 1942 (1)
4	4	—	—	—	Mikaulin, 1959
4-6	4-6	—	—	—	Burton, Daly, 1970 (2)

(1) Verwey a effectué ses calculs pour des cations de rayon 1,36 Å et 2 Å.

(2) La méthode C. N. D. O. appliquée à l'hydratation des cations ne permet pas de choisir entre les nombres 4 et 6.

Les mesures de distributions radiales effectuées sur des solutions permettent d'obtenir une moyenne du nombre de molécules d'eau situées près du cation (tabl. 9).

TABLEAU 9

Résultats des mesures de distributions radiales

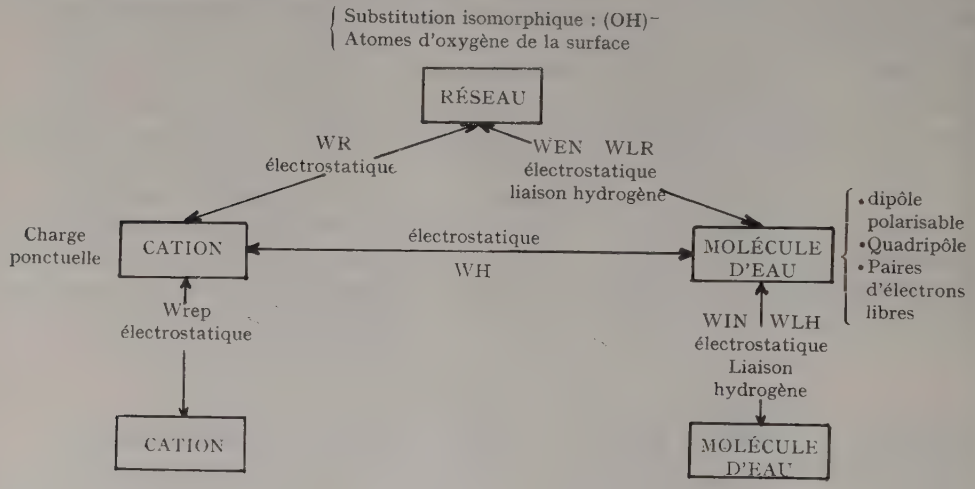
Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Auteurs
4	—	4	—	—	Brady, 1958
4	3,1	2,1	1,6	1	Hindman, 1962

Compte tenu de ces renseignements, nous avons supposé qu'il y avait quatre molécules d'eau en moyenne autour d'un cation. Dans ces conditions, les cotes CP des cations sont modifiées puisqu'ils se trouvent maintenant au centre de tétraèdres réguliers placés de telle sorte qu'une de leur face soit parallèle à la surface du feuillet. Le calcul de l'énergie d'interaction eau-cation est fait comme pour les molécules m_{1a}.

Pour les molécules éloignées des cations, les types d'interactions sont certainement les mêmes que dans l'état 1. Toutefois les liaisons hydrogène intermoléculaires doivent être plus proches de ce qu'elles sont dans une solution aqueuse d'électrolyte étant donné qu'une molécule peut être entourée par quatre autres molécules d'eau.

C. — Conclusion du paragraphe III

L'évaluation des caractéristiques énergétiques relatives aux espaces interlamellaires d'une argile hydratée repose sur différentes énergies d'interactions qui peuvent être schématisées de la façon suivante :



Cette analyse permet de suggérer l'existence de plusieurs populations de molécules d'eau dont les états énergétiques sont différents et très étroitement dépendants de la nature des cations compensateurs. Ces données permettent de proposer des descriptions des états hydratés 1 et 2 et constituent une base pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

IV. — DESCRIPTION DE L'HYDRATATION DE L'ARGILE

A. — Propriétés de l'eau adsorbée

L'objet de ce paragraphe n'est pas d'analyser la totalité des propriétés de l'eau adsorbée, mais seulement d'examiner celles qui sont directement liées à l'étude que nous venons d'effectuer.

1. — *Arrangements des molécules d'eau*

L'eau adsorbée sur l'argile ne peut pas être décrite par un schéma unique et il est plus exact de parler de structure ou d'ordre de façon statistique. L'examen des énergies d'interaction des molécules d'eau, avec les cations, le réseau ou d'autres molécules d'eau montre nettement l'existence de deux grandes classes de populations de molécules. L'une, caractérisée par des énergies généralement élevées (tabl. 7), est constituée par les molécules voisines des cations ; l'autre, caractérisée par des énergies souvent plus faibles (WLR et WLE), correspond aux molécules éloignées des cations. Les différences entre ces deux classes de populations sont importantes quand le cation compensateur est le lithium ; elles sont très réduites avec le césium. L'individualisation des molécules d'eau situées près des cations n'est pas en contradiction avec les résultats de spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge (Russell et Farmer, 1964 ; Tarasevich et Ovcharenko, 1966 ; Prost, 1971). Ces considérations rejoignent celles de travaux antérieurs relatifs à l'hydratation des argiles (Hendricks *et al.*, 1940 ; Low, 1961 ; Mering, 1964). D'une façon générale, les molécules d'eau peuvent donc occuper de nombreux états différents et la probabilité de passage de l'un à l'autre est donnée par la statistique de Boltzman. Par exemple, soit deux états I et II d'énergies E_I et E_{II} (E_I et $E_{II} < 0$) ; la probabilité d'occupation de l'état I est :

$$P_I = [1 + \exp(-\Delta E/RT)]^{-1} \qquad \Delta E = E_{II} - E_I$$
$$E_{II} = E_I \longrightarrow P_I = 0{,}5$$
$$|E_{II}| \gg |E_I| \longrightarrow P_I \to 0$$
$$|E_{II}| \ll |E_I| \longrightarrow P_I \to 1.$$

Il est donc possible de prévoir que l'échange entre les molécules d'hydratation des cations et les autres molécules se fera avec une facilité croissante dans l'ordre : $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Un tel échange existe également dans les solutions aqueuses d'électrolytes (Akitt et Downs, 1967 ; Samoïlov et Malenkov, 1967), mais il est très réduit quand les cations ont un fort pouvoir polarisant. C'est ainsi que les mouvements des molécules d'eau sont très limités en présence de cations Li^+ (Leung et Safford, 1970). Shainberg (1966) a développé des considérations analogues pour décrire l'hydratation des cations compensateurs dans des argiles en suspension.

L'action compétitive du champ électrique cationique et du champ électrique des autres molécules et le nombre limité de liaisons hydrogène contractées avec le réseau, font que les molécules éloignées des cations peuvent occuper un grand nombre d'états énergétiquement très voisins (les énergies mises en jeu sont alors de 5 à 10 kcal $mole^{-1}$). Du fait de l'agitation thermique, ces molécules d'eau doivent changer d'état facilement et ne sont donc pas figées dans une position déterminée. Un certain nombre de résultats expérimentaux conduisent à cette conclusion. L'étude thermodynamique de l'eau adsorbée montre effectivement que les molécules sont mobiles quand le taux de recouvrement de la surface est supérieur à 0,3 (Fripiat *et al.*, 1965). Cette limite est due aux premières molécules dont la probabilité d'être en interaction avec les cations est grande. Le coefficient de diffusion de l'eau est plus grand dans une solution saline que dans l'eau pure (Wang, 1954) et, pour les argiles,

divers travaux montrent qu'il est élevé : de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} cm^2 sec^{-1} (Kemper *et al.*, 1964 ; Mokadi et Low, 1966 ; Low, 1968).

Le temps pendant lequel une molécule appartient à une population donnée peut être assez long pour qu'il soit possible de parler de configurations locales, comme pour des molécules d'eau situées près d'un cation, ou près d'autres molécules par exemple. Dès lors, des mesures appropriées permettent de mettre en évidence différentes propriétés liées à ces configurations.

La diminution d'entropie de l'eau adsorbée par rapport à l'eau liquide est due à l'effet des cations (Oster et Low, 1963 ; Van Olphen, 1965). Les spectres d'absorption infrarouge de l'argile hydratée montrent l'existence de propriétés dichroïques attribuables à l'eau (Prost et Chaussidon, 1969). En effet, plusieurs états de la molécule d'eau précédemment décrits, sont en accord avec cette observation : molécules voisines des cations (voir en particulier le rôle du moment quadripolaire dans l'interaction avec le réseau), molécules liées à d'autres molécules par ponts hydrogène. Les rotations des molécules sont également perturbées par toutes les interactions qui viennent d'être décrites et cela permet d'expliquer l'augmentation du temps de relaxation de l'eau adsorbée et sa dépendance vis-à-vis de la nature des cations et de la teneur en eau (Berendsen, 1967 ; Mamy, 1968).

Dans l'espace interlamellaire, les molécules d'eau sont soumises à des champs électriques intenses et de diverses origines. Elles sont réparties en populations pour lesquelles il est possible de définir des arrangements localisés, et entre lesquelles des échanges s'effectuent d'une manière étroitement dépendante de la nature des cations compensateurs. Cette conception signifie que l'eau adsorbée ne peut pas être considérée comme un liquide à deux dimensions. Étudiant les raies de diffraction *hk* de montmorillonites hydratées, Mering et Brindley (1967) sont arrivés à la même conclusion. Elle signifie également qu'il n'est pas possible de décrire une structure sur de grandes distances comme dans l'état solide.

2. — *Polarisation des molécules d'eau*

Cette polarisation est surtout due au champ électrique du cation. Elle se traduit par une augmentation de la charge positive de l'hydrogène et un affaiblissement de la liaison O—H qui ont plusieurs conséquences. Les molécules polarisées peuvent facilement établir des liaisons hydrogène, d'une façon d'autant plus marquée que le pouvoir polarisant des cations est grand (Farmer et Russell, 1967). Toutefois, bien que cette polarisation soit un facteur favorable, la formation de liaisons hydrogène peut être impossible ou difficile par suite d'un empêchement stérique. C'est le cas, en particulier, des molécules d'eau situées près des cations dans l'état 1 (avec d_{001} = 12,4 Å). Leur orientation est telle en effet, que la formation de ces liaisons est certainement peu probable.

La polarisation est également à l'origine du degré de dissociation élevé des molécules d'eau, qui est un million de fois plus grand que dans l'eau liquide (Fripiat *et al.*, 1965 ; Touillaux *et al.*, 1968). Cette observation est reliée à deux groupes de phénomènes : d'une part, la mobilité importante des protons dans les argiles hydratées (Ducros et Dupont, 1964 ; Fripiat *et al.*, 1965 ; Mamy, 1968 ; Woessner et Snowden, 1969), d'autre part, les transformations chimiques subies par les molécules adsorbées. Il a été montré que l'ammoniac se transformait en ammonium

(MORTLAND *et al.*, 1963 ; MORTLAND, 1968 *a*, 1968 *b*) et que cette transformation dépendait de la nature des cations, augmentant suivant l'ordre $K^+ < Na^+ < Li^+$ (MORTLAND, 1968 *a*). Des ions complexes comme la cobaltihexamine, des molécules organiques comme les amines, sont décomposés avec formation d'ammonium (CHAUSSIDON *et al.*, 1962 ; CHAUSSIDON et CALVET, 1965).

3. — *Énergie moyenne d'interaction cation-eau*

Le calcul de l'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et le milieu donne une propriété localisée à l'endroit où la molécule a été située. Il faut donc combiner l'ensemble des propriétés locales pour pouvoir atteindre les propriétés du feuillet. Une loi de combinaison nous est donnée par la distribution des différents états de l'eau (c'est-à-dire par la distribution des différents types de molécules d'eau m_{I_a}, m_{II_a},...).

Une énergie d'interaction moyenne peut être définie de la façon suivante : soient n_i le nombre moyen, par cation, de molécules du type i, et E_i l'énergie d'interaction cation-eau correspondante. L'énergie moyenne est :

$$WH_1 = \sum_i n_i \cdot E_i.$$

Pour le mode de répartition TD de l'état 1 par exemple :

$WH_1 = 1{,}553 \times$ Énergie (cation-molécule m_{I_a}) $+ 0{,}420 \times$ Énergie (cation-m_{II_a}) $+...$

Compte tenu des renseignements obtenus lors de l'étude des états 1 et 2, les différentes énergies moyennes peuvent être calculées. Elles sont données dans le tableau 10 (les valeurs correspondent à l'hydratation d'un cation).

TABLEAU 10

Energie moyenne d'hydratation des cations compensateurs

		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
État 1 WH_1 kcal mole^{-1}	Répartition TD	— 65,5	— 54,2	— 40,8	— 36,5	— 34,6
	Répartition TA	— 65,1	— 53,5	— 36,8	— 32,4	— 28,4
État 2 WH_2 kcal mole^{-1}	1ere description	— 78,6	— 67,3	— 54,7	— 51,1	— 44,7
	2e description	— 140,8	— 111,8	— 82,1	— 71,6	— 63,0

B. — HYDRATATION DE L'ARGILE

Les résultats expérimentaux montrent que le développement de l'hydratation se fait en deux étapes pour les cations Li^+ et Na^+ et parfois K^+, et reste limité à une seule étape pour les cations Rb^+ et Cs^+. Compte tenu des teneurs en eau peu

élevées, l'espace interlamellaire passe donc successivement de l'état anhydre aux états hydratés 1 et 2.

1. — *Passage de l'état anhydre à l'état 1*

a) *Cohésion entre les feuillets et hydratation des cations.*

La variation, à pression relative constante ($p/p_0 = 0{,}30$), de la proportion de feuillets écartés en fonction de la nature du cation est donnée dans la figure 20. L'écartement des feuillets est le résultat de deux effets compétitifs :

— La cohésion entre les feuillets qui diminue dans l'ordre

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ \text{ (§ II C.)}$$

— L'hydratation de la surface interne de l'argile qui dépend étroitement de l'énergie d'hydratation des cations, laquelle décroît suivant l'ordre

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+.$$

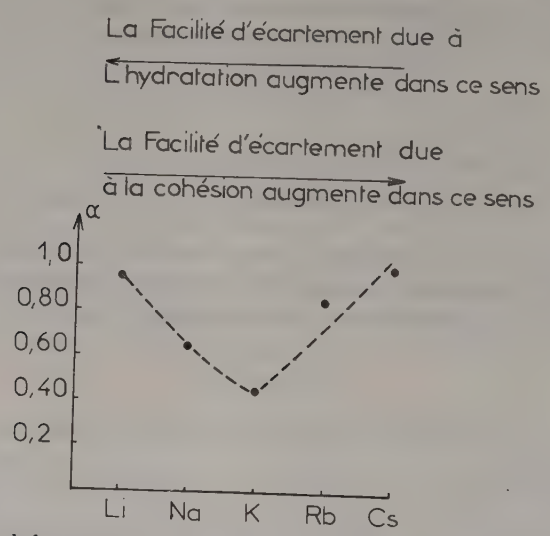


FIG. 20. — *Variation de la proportion de feuillets écartés en fonction de la nature du cation compensateur*
L'écartement correspond à l'état 1

Du point de vue thermodynamique, l'adsorption de l'eau peut être représentée par la réaction :

$$[\text{argile anhydre}] + [H_2O]\ \text{gaz} \underset{}{\overset{Ke}{\rightleftarrows}} [\text{Argile hydratée}]$$

où nous appelons argile hydratée, l'argile correspondant à des feuillets écartés.

Si n est le nombre de molécules d'eau adsorbées dans l'espace interlamellaire par molécule d'argile, la variation d'énergie libre molaire est :

$$\Delta F = \Delta \overline{F}_m + n\,\Delta \overline{F}_\omega \qquad (4)$$

avec : $\Delta F < 0$ si des feuillets s'écartent.

$\Delta \overline{F}_m$: variation d'énergie libre molaire partielle de l'argile. Elle augmente quand les feuillets s'écartent car il faut vaincre l'énergie de cohésion E_c donc $\Delta \overline{F}_m > 0$.

Comme E_c (Li) > E_c (Na) > E_c (K) > E_c (Rb) > E_c (Cs), on a :

$$\Delta\overline{F}_m \text{ (Li)} > \Delta\overline{F}_m \text{ (Na)} > \Delta\overline{F}_m \text{ (K)} > \Delta\overline{F}_m \text{ (Rb)} > \Delta\overline{F}_m \text{ (Cs)}.$$

$\Delta\overline{F}_\omega < 0$ = variation d'énergie libre molaire partielle de l'eau égale à RT log p/p_0.

Étant des fonctions croissantes de la constante d'équilibre Ke | ΔF_ω | et α, la proportion de feuillets écartés, varient dans le même sens.

Soit deux argiles, l'une saturée par des cations A, l'autre saturée par des cations B, et ΔF_a et ΔF_b les variations d'énergie libre molaire correspondantes. On a :

$$\Delta F\ (a) - \Delta F\ (b) = \Delta\overline{F}_m\ (a) - \Delta\overline{F}_m\ (b) + n_a\, \Delta\overline{F}_\omega\ (a) - n_b\, \Delta\overline{F}_\omega(b)$$

Si la comparaison est faite à pression relative constante :

$$\Delta\overline{F}_\omega\ (a) = \Delta\overline{F}_\omega\ (b) = \Delta\overline{F}_\omega$$

et
$$\Delta F\ (a) - \Delta F\ (b) = \Delta\overline{F}_m\ (a) - \Delta\overline{F}_m\ (b) + (n_a - n_b)\, \Delta\overline{F}_\omega \qquad (5)$$

Comparons l'argile Li et l'argile K ($p/p_0 = 0{,}30$) :

α Li > αK, donc | ΔF (Li) | > | ΔF (K) | et ΔF (Li) < ΔF (K)

L'équation (5) conduit à :

$$\Delta\overline{F}_m \text{ (Li)} - \Delta\overline{F}_m \text{ (K)} + (n\text{Li} - n\text{K})\, \Delta\overline{F}_\omega < 0$$

Comme $\Delta\overline{F}_m$ (Li) — $\Delta\overline{F}_m$ (K) > 0, il faut donc nLi > nK, ce qui est vérifié expérimentalement, car nLi = 3,85 et nK = 2,39. (Nous avons pris pour la masse moléculaire de l'argile la masse de la maille).

Pour l'argile Cs nous avons nCs = 1,21. La comparaison avec l'argile K donne n Cs > nK αCs > αK, ce qui impose, compte tenu de l'équation (5) que $\Delta\overline{F}_m$ (Cs) < $\Delta\overline{F}_m$ (K). Ceci est conforme au classement donné précédemment.

Ainsi, le nombre de feuillets écartés dans une argile K est plus petit que
— dans une argile Li, car celle-ci s'hydrate plus,
— dans une argile Cs, car celle-ci est caractérisée par une énergie de cohésion interfeuillets plus faible.

b) *Caractéristiques de l'adsorption de l'eau.*

α) *Adsorption multimoléculaire.*

Prenant en considération les contraintes stériques liées à l'espace interlamellaire et les données énergétiques précédemment obtenues, il est possible d'introduire la notion d'adsorption multimoléculaire.

Quand des feuillets sont écartés, le volume de l'espace interlamellaire reste constant tant que l'état 1 existe. Pour des raisons stériques l'adsorption se développe donc parallèlement à la surface et pour des raisons énergétiques, autour des cations. Ceci, car au début de l'adsorption, la probabilité de présence d'une molécule près d'un cation est élevée (état énergétique plus stable). Cependant, compte tenu des différents types de populations de molécules qui caractérisent l'état 1, et de l'échange possible entre ces populations, il peut y avoir coexistence de molécules qui se trouvent à différentes distances des cations, même quand l'espace interlamellaire est partiellement rempli.

Ainsi il est possible de définir une adsorption multimoléculaire en décrivant l'adsorption par la formation de couronnes de molécules centrées sur les cations. Les couronnes sont alors équivalentes aux couches moléculaires qui se développent sur une surface normalement accessible et peuvent être le siège d'échanges moléculaires.

β) Énergie d'adsorption.

Au cours de l'adsorption, les molécules d'eau occupent préférentiellement les positions voisines des cations, puis les positions éloignées. La nature de l'énergie correspondant à l'adsorption d'une molécule d'eau est donc variable.

La fixation des premières molécules d'eau dans l'espace interlamellaire modifie les interactions multiples qui caractérisent l'état anhydre (écartement entre les feuillets, modification de la position des cations), et fait apparaître de nouvelles interactions avec les molécules d'eau. L'énergie d'adsorption E_{ad} est alors le résultat du bilan de toutes les variations des énergies d'interaction. Si nous désignons par $\mathcal{E}_0$ et $\mathcal{E}_1$ la somme des énergies d'interaction relatives aux cations dans l'état anhydre et dans l'état hydraté (état 1) on a :

$$E_{ad} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$$

où

$$\mathcal{E}_0 = \text{Interaction (cation-réseau)} + \text{Interaction (cation-cation)}$$
$$\mathcal{E}_1 = \text{Interaction (cation-réseau)} + \text{Interaction (cation-cation)} + \text{Interaction (cation-eau).}$$

Pour évaluer $\mathcal{E}_0$ et $\mathcal{E}_1$ il faut disposer d'une description globale de l'espace interlamellaire. Une estimation peut être proposée en utilisant le modèle défini pour le calcul de l'énergie E_c (paragraphe II C). Ce modèle est constitué par deux cations et tient compte de l'énergie moyenne de répulsion $Wrep_m$ et de l'énergie moyenne d'interaction avec l'eau : WH_1 (tabl. 10). $\mathcal{E}_0$ et $\mathcal{E}_1$ s'écrivent :

$$\mathcal{E}_0 = 2\,[(WFI)_0 + (WFS)_0] + (Wrep_m)_0$$
$$\mathcal{E}_1 = 2\,[(WFI)_1 + (WFS)_1 + WH_1] + (Wrep_m)_1.$$

Les valeurs de WFI et WFS sont tirées des graphiques A 12 et A 10 (Annexe II) ; celles de $Wrep_m$ sont calculées comme dans le paragraphe II B 2. Pour $\mathcal{E}_0$, les cotes des cations sont celles de l'état anhydre (tabl. 6) ; pour $\mathcal{E}_1$, les cotes sont les valeurs moyennes obtenues à partir des fonctions d'énergie potentielle des cations (Annexe IV) et sont données dans le tableau 14 du chapitre II (1).

Le tableau 11 donne les valeurs de $\mathcal{E}_0$, $\mathcal{E}_1$ et E_{ad} pour les deux modes de superposition des molécules d'eau (TD et TA).

Quand l'hydratation se poursuit, les molécules d'eau occupent les positions éloignées des cations et l'énergie d'adsorption ne fait intervenir que l'interaction avec les molécules d'eau (WLE) ou avec le réseau (WLR). Les énergies sont alors de 8 à 11 kcal $mole^{-1}$, valeurs qui sont voisines de l'énergie de liquéfaction de l'eau.

Il apparaît donc que l'énergie mise en jeu par l'adsorption d'une molécule varie très peu lorsque la quantité d'eau fixée augmente (passage des énergies E_{ad} aux énergies WLE et WLR), et qu'elle dépend faiblement de la nature des cations compensateurs. Cette constatation, jointe au caractère multimoléculaire qu'il est possible d'attribuer à l'adsorption de l'eau fait que celle-ci présente des caractéristiques en accord avec les conditions d'application de la théorie de B. E. T. Ceci peut expliquer l'obtention de graphiques tels que ceux montrés dans la figure 2. Étant donné, cependant, que les surfaces qui s'en déduisent sont inexactes, il nous

(1) Publié dans le prochain numéro des *Annales agronomiques*.

faut penser soit que la vérification du formalisme de B. E. T. est purement fortuite, soit que la signification du paramètre v_m doit être réadaptée au cas de l'hydratation de la montmorillonite.

TABLEAU II

Calcul des énergies E_{ad}

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$(WFI)_0 + (WFS)_0$..	— 179,7	— 179,7	— 161,8	— 164,4	— 157
$(Wrep_m)_0$	+ 60,6	+ 60,6	+ 54,8	+ 58,0	+ 58,8
$\mathcal{E}_1$	— 298,8	— 298,8	— 268,9	— 270,8	— 255,2
$(WFI)_1 + (WFS)_1$..	— 145,0	— 145,1	— 145,1	— 145,3	— 143,8
$(Wrep_m)_1$	+ 44,5	+ 40,9	+ 40,9	+ 42,5	+ 48,1
WH_1 (TD)	— 65,5	— 54,2	— 40,8	— 36,5	— 34,6
WH_1 (TA)	— 65,1	— 53,5	— 36,8	— 32,4	— 28,4
$\mathcal{E}_1$ (TD)	— 376,5	— 357,8	— 330,9	— 321,2	— 308,7
$\mathcal{E}_1$ (TA)	— 375,8	— 356,3	— 322,9	— 312,9	— 296,2
E_{ad} (TD)	— 14,5	— 11,0	— 11,6	— 9,4	— 10,0
E_{ad} (TA)	— 15,3	— 11,4	— 12,0	— 9,4	— 9,2

E_{ad} (TD) et E_{ad} (TA) sont exprimées en Kcal/molécule d'eau (les nombres de molécules par cations sont 2,68 pour le mode TD ; 2,52 et 2,14 pour le mode TA).

c) *Un schéma de répartition des molécules d'eau.*

Dans les deux paragraphes précédents, nous n'avons pas parlé de la répartition des molécules d'eau sur la totalité de la surface de l'argile. Du fait de sa grande accessibilité, la surface externe doit être hydratée avant la surface interne. De plus, l'existence d'une adsorption du type multimoléculaire entraîne la présence simultanée de molécules dans différents états. Cependant, pour simplifier, nous supposerons que les molécules hydratent tout d'abord les cations qui se trouvent dans les espaces interlamellaires accessibles. Quand le nombre de molécules est suffisant pour assurer l'hydratation complète de ces cations, il y a apparition de l'eau dite de remplissage qui correspond aux molécules éloignées des cations. Nous pouvons donc considérer que le remplissage de l'espace interlamellaire commence quand il y a une couche d'eau complète sur la surface externe et que les cations situés sur les surfaces internes sont hydratés en moyenne par 2,68 molécules d'eau (§ III B), soit pour les teneurs en eau (p. 100) :

$Li^+ : < 6,5$; $Na^+ : 5$; $K^+ : 5$; $Rb^+ : 6$; $Cs^+ : 8$.

Étant donné la nature des interactions qui caractérisent l'eau de remplissage les molécules qui la constituent sont moins fortement liées. L'étude thermique de la déshydratation (Hendricks *et al.*, 1940) met en évidence l'existence d'une eau faiblement liée qui apparaît aux teneurs suivantes (p. 100) :

$Li^+ : 6,5$; $Na^+ : 4\text{-}5$; $K^+ : 5,5\text{-}8$; $Cs^+ : 6,5\text{-}8$.

La concordance entre ces deux séries de valeurs montre que l'hydratation des cations des surfaces internes est le phénomène dominant au début de l'adsorption de l'eau dans l'espace interlamellaire. Cela n'exclut évidemment pas l'existence de liaisons intermoléculaires dont l'importance doit augmenter du lithium au césium.

2. — *Passage de l'état 1 à l'état 2*

Pour une pression de vapeur d'eau donnée, l'état 2 ne peut se former que s'il est plus stable que l'état 1. La possibilité du passage peut être étudiée en déterminant la variation d'énergie correspondante. Nous l'estimerons comme précédemment, en ne tenant compte que des interactions relatives aux cations.

La variation d'énergie est : $E_t = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1$.

$\mathcal{E}_1$ a été calculée précédemment.

$\mathcal{E}_2$ est déterminée en utilisant le même modèle et en négligeant les termes WFS et $Wrep_m$. En effet, ils deviennent faibles et leur introduction est difficile en raison des effets d'écran des molécules d'eau. L'erreur correspondante n'est certainement pas élevée car ces deux termes sont petits par rapport aux autres, du même ordre de grandeur et de signe contraire.

On a donc : $\mathcal{E}_2 = 2\,[(WFI)_2 + WH_2]$.

Le tableau 12 donne $\mathcal{E}_2$ pour les deux descriptions de l'état 2 et les différentes valeurs de E_t correspondantes.

TABLEAU 12

Calcul des énergies E_t

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\mathcal{E}_2$ (1)	— 410,8	— 391	— 365,8	— 357,7	— 337,7
$\mathcal{E}_2$ (2)	— 455,6	— 395,6	— 331,2	— 308,0	— 288,0
$\mathcal{E}_2$ (1) — $\mathcal{E}_1$ (TD) ...	— 34,3	— 33,2	— 34,9	— 36,5	— 29,0
$\mathcal{E}_2$ (1) — $\mathcal{E}_1$ (TA) ...	— 35,0	— 34,7	— 42,9	— 44,8	— 41,5
$\mathcal{E}_2$ (2) — $\mathcal{E}_1$ (TD) ...	— 79,1	— 37,8	— 0,3	+ 13,2	+ 20,7
$\mathcal{E}_2$ (2) — $\mathcal{E}_1$ (TA) ...	— 79,8	— 39,3	— 8,3	+ 4,9	+ 8,2

Les énergies $\mathcal{E}_2$ et $\mathcal{E}_1$ sont exprimées en kcal pour 2 ions.

$E_t < 0$ signifie que la variation d'énergie d'interaction relative au cation est favorable à la transition.

$E_t > 0$ la variation est défavorable à la transition.

Le signe de E_t ne représente que le rôle favorable ou non du cation vis-à-vis de la transition. Cependant, la contribution des cations doit être importante, car les interactions entre les réseaux sont faibles ($d_{001} = 15{,}5$ Å).

Expérimentalement, l'état 2 n'est observé que pour Li^+ et Na^+. Pour ces deux cations, E_t doit donc être négatif, et pour K^+, Rb^+ et Cs^+, il doit être positif. Les

valeurs de $\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ qui correspondent le mieux à cette classification sont $\mathcal{E}_1$(TD) et $\mathcal{E}_2$(2). Le mode de répartition TD des molécules d'eau représenterait donc l'état 1, la deuxième description, l'état 2. Ainsi disposons-nous d'un élément d'explication à l'écartement limité des feuillets quand les cations compensateurs sont Rb^+ et Cs^+. Pour K^+, E_t est voisin de zéro et signifie que l'aptitude à l'écartement est fort réduite. Celle-ci est plus importante quand le mode de répartition des molécules est TA. Nous sommes en présence d'un exemple montrant comment l'effet d'un traitement peut intervenir sur le gonflement de l'argile K en favorisant un certain arrangement des molécules d'eau. Cette propriété, jointe au fait que l'écartement des feuillets saturés par K^+ est le plus difficile (§ B 1 précédent), peut être à l'origine des propriétés d'échange d'ions particulières qui sont parfois considérablement réduites (phénomène de rétrogradation).

3. — *Vue d'ensemble sur l'adsorption de l'eau*

L'adsorption se déroule suivant plusieurs phases successives qui mettent en jeu les interactions différentes. Il en résulte que $\Delta\overline{F}_\omega$, la variation d'énergie libre molaire partielle de l'eau adsorbée doit refléter ces différentes phases. L'étude de

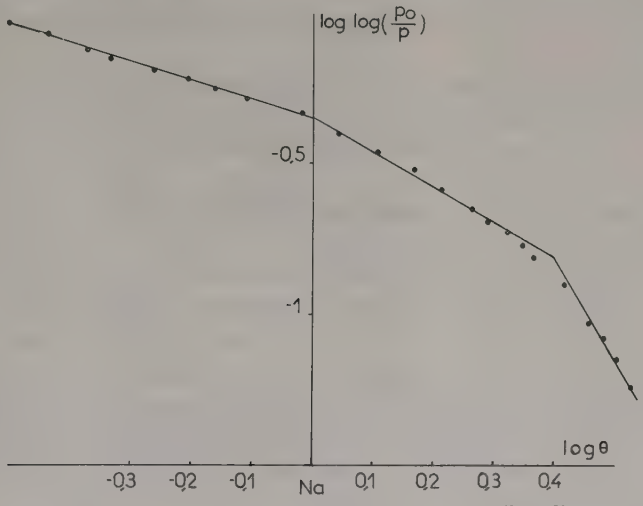


FIG. 21. — *Représentation de* HALSEY *pour l'argile sodique*

$\Delta\overline{F}_\omega$ peut être faite commodément en utilisant le formalisme développé par HALSEY (1948). Il consiste à exprimer l'isotherme d'adsorption sous la forme :

$$p/p_0 = \exp\,(-a\theta^{-r}/RT)$$

où θ est le degré de recouvrement exprimé en multiples de la quantité d'eau fixée sous la pression relative $p/p_0 = 1/e$; a et r sont des constantes.

Étant donné que :

$$-\Delta\overline{F}_\omega = RT \log\,(p_0/p)$$

la fonction $\log \log\,(p_0/p) = f\,(\log\,\theta)$ permet d'obtenir la variation de $\Delta\overline{F}_\omega$ en fonction de la quantité d'eau adsorbée. La figure 21 donne un exemple pour l'argile Na

et montre l'existence de plusieurs domaines pour lesquels la variation de $\Delta\bar{F}_\omega$ en fonction de θ est constante. Pour les argiles saturées par Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+, ces différents domaines sont représentés schématiquement dans la figure 22.

Trois types de domaines apparaissent et leur signification peut être donnée en tenant compte des résultats de la diffraction des rayons X et de la répartition des molécules d'eau :

— domaine I : les interactions cation-eau sont dominantes ;
— domaine II : les interactions sont dues à la fois aux cations et aux molécules d'eau ;
— domaine III : les interactions entre les molécules sont dominantes.

Pour les argiles saturées par Na^+, K^+ et Rb^+, l'importance des domaines I et II diminue dans l'ordre $Na^+ > K^+ > Rb^+$. Avec le sodium, les limites du domaine II correspondent au début (10 p. 100 d'eau) et à la fin (23 p. 100 d'eau) du passage

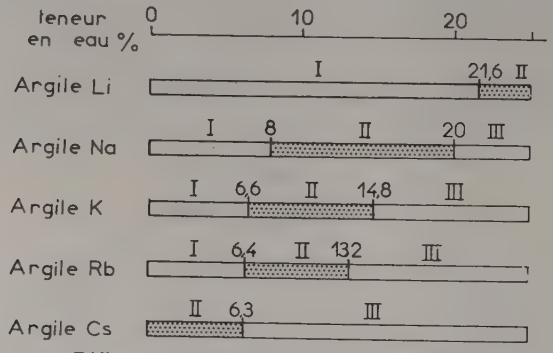


FIG. 22. — *Différents domaines relatifs aux variations de* $\Delta\bar{F}_w$

de l'état 1 à l'état 2 tel qu'il se manifeste par la variation de d_{001} en fonction de la teneur en eau. Avec le potassium et le rubidium, la limite inférieure correspond à l'apparition de l'eau de remplissage et la limite supérieure coïncide probablement avec l'adsorption de molécules sur des sites où le champ électrique du cation devient négligeable.

Dans les conditions expérimentales utilisées, les argiles, lithiques et césiques représentent des cas extrêmes. Le pouvoir polarisant du lithium permet d'expliquer à la fois l'absence du domaine III et la limite du domaine I. Celle-ci correspond à la fin de l'établissement de l'état 2 (25 p. 100 d'eau) comme l'indique la diffraction des rayons X. Avec le césium, le premier domaine n'existe pas car le champ électrique du cation est suffisamment faible pour être en compétition avec celui des molécules d'eau dès le début de l'adsorption. La limite supérieure du domaine II peut avoir la même signification que précédemment.

L'importance de chaque domaine est donc sous l'étroite dépendance du pouvoir polarisant des cations et est déterminée par les propriétés des populations de molécules d'eau adsorbées sur l'argile.

V. — CONCLUSION DU CHAPITRE I

Au cours de l'hydratation, l'eau se répartit sur les surfaces externes et sur les surfaces internes en provoquant l'écartement des feuillets de la montmorillonite. Dans ces conditions, deux types de mesures sont essentiels. Ce sont d'une part, les isothermes d'adsorption, d'autre part, la détermination de l'espacement interfeuillets. Trois observations sont particulièrement importantes :

— L'adsorption de l'eau dépend étroitement de la nature des cations compensateurs.

— L'écartement des feuillets prend successivement des valeurs qui permettent de caractériser plusieurs états d'hydratation. Les deux premières valeurs sont voisines de un et deux diamètres moléculaires de l'eau.

— Les feuillets sont écartés alors que les espaces interlamellaires sont incomplètement remplis.

Il importe de souligner que l'adsorption de l'eau modifie les propriétés de l'argile, et d'un point de vue pratique, il en résulte que l'utilisation du formalisme de la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER ne permet pas de déterminer les surfaces internes.

La facilité avec laquelle les feuillets s'écartent au début de l'adsorption dépend de la compétition entre l'hydratation des cations et la cohésion des feuillets. Quand ils sont écartés par les premières molécules d'eau adsorbées, l'espace interlamellaire se remplit progressivement en constituant un état d'hydratation souvent appelé état à « une couche ». L'évolution de l'hydratation est ensuite limitée par les cations Rb^+ et Cs^+, pour lesquels l'écartement des feuillets ne varie plus, alors que pour le lithium et le sodium, il y a formation d'un nouvel état d'hydratation appelé état à « deux couches ». L'argile potassique présente un comportement particulier qui mérite d'être signalé. L'établissement de l'état à « deux couches » dépend des traitements subis par cette argile, car l'évolution au-delà de l'état à « une couche » est très étroitement liée à l'arrangement des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Ces différences dans le développement de l'hydratation tiennent à la nature des cations compensateurs et s'expliquent à la lumière de l'étude précédente. La connaissance des états énergétiques des molécules d'eau, jointe à la définition d'une hydratation moyenne des cations, permet en effet d'évaluer les variations d'énergie qui caractérisent les étapes successives de l'adsorption. Par exemple, nous avons montré que l'argile césique dans un état à « deux couches » constituait un système moins stable que dans un état à « une couche », ce qui explique l'hydratation limitée d'une montmorillonite saturée par le césium.

Globalement, l'énergie d'adsorption de l'eau varie peu au cours de l'adsorption, mais sa nature évolue. Déterminée par le champ électrique du cation au début de l'hydratation, elle devient de plus en plus conditionnée par les interactions intermoléculaires. L'allure et la nature de cette évolution dépendent du pouvoir polarisant des cations compensateurs.

Une telle étude conduit nécessairement à proposer une description de l'arrangement des molécules d'eau sur la surface des feuillets. L'existence de plusieurs

états énergétiques impose que les molécules soient réparties en plusieurs populations. Celles-ci peuvent être regroupées en deux classes : les populations de molécules voisines des cations et les populations de molécules qui en sont éloignées. Il existe des échanges permanents entre ces populations et leur importance dépend du pouvoir polarisant des cations. Cette conception conduit à représenter l'adsorption de l'eau comme une adsorption multimoléculaire, et à considérer que l'eau adsorbée ne peut pas être décrite à l'aide d'un schéma structural unique pas plus qu'avec un modèle de liquide bidimensionnel.

Reçu pour publication en mai 1972.

SUMMARY

HYDRATION OF MONTMORILLONITE AND DIFFUSION OF EXCHANGEABLE CATIONS

I. — HYDRATION OF MONTMORILLONITE SATURATED BY MONOVALENT CATIONS

The amounts of adsorbed water and the d_{001} values determined by X-ray diffraction represent the experimental data. The main results are :

— the importance and the evolution of the adsorption of water are closely related to the nature of the exchangeable cations ;
— the hydration of montmorillonite takes place either in one or two steps under the experimental conditions used ;
— the swelling depends upon the competition between the interlamellar cohesion and the cation hydration.

The interpretation of these observations is based on the description of the anhydrous state and of the hydrated states using the different interaction energies which characterize the clay-water system. The analysis of the energies shows that the interaction between the water molecules and the exchangeable cations are the most important. It also appears that the description of adsorbed water must take into account the distribution of water molecules among several populations, the properties of which are mainly dependent on the polarising power of the cations.

ZUSAMMENFASSUNG

HYDRIERUNG DES MONTMORILLON — TONS UND DIFFUSION DER KOMPENSATIONS — KATHIONE

I. — UNTERSUCHUNG DER HYDRIERUNG DES GESAETTIGTEN MONTMORILLONIT DURCH EINWERTIGE KATHIONE

Die Aufgenommenen Wässermengen sowie die Wertungen der Interlamellar-Anstaende durch Roentgendiffraktion bestimmt, bilden die Versuchdaten. Die qichtigsten Ergebnisse sind :
— Die Groesse der Wasser-Adsorbtion und deren Bedingungen haengen sehr eng mit der Art der Kompensations-Kathione zusammen.
— Die Entwicklung der Hydirierung erfolgt Schrittweise.
— Der Blaettchenabstand ghaent ab von dem Wettbewerb zwischen den Kohesionskraeften zwischen den Blaettchen und der Auswirkungen der Hydrierung der Kathione.
Die Deutung der Bäobachtungen beruht auf der Beschreibung des Anhydrischen (Wasserlosen) Zu tandes und der Hydrierten (gewaesserten) Sustaende mit Hilfe der verschiedenen Gegenwirkungsenergien die das System Ton-Wasser — charakterisieren. Es wird klar ebenfalls, dass das adsorbierte (aufgenommene) Wasser beschrieben werden muss indem man die Molekuele als in mehrere B voelkerungen aufgeteilt betrachtet, deren Eihgenschaften von dem Polarisierungs-Vermogen der Kathione abhaengt.

РЕЗЮМЕ

Гидратация монтмориллонита и диффузия катионов-компенсаторов. I — Изучение гидратации монтмориллонита, насыщенного моновалентными катионами.

Р. КАЛЬВЭ.

Количества адсорбированной влаги и величины междуслоевых промежутков, определенные при помощи диффракции Рентгеновских лучей, являются экспериментальными данными. Главные результаты изучения сводятся к следующему :

— Количество адсорбированной влаги и форма адсорбции находятся в тесной зависимости от природы катионов-компенсаторов.

— Гидратация развивается по этапам.

— Расстояние между пластинками зависит от соревнования между силами спаивающими пластинки и эффектами гидратации катионов.

Интерпретация этих наблюдений основывается на описании безводного и гидратного состояний с помощью разных энергий взаимодействия, характерных для системы глина — вода. Ясно также, что адсорбированная влага должна описываться, принимая во внимание тот факт, что молекулы разделяются на несколько различных популяций, свойства которых зависят от поляризующей силы катионов.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ahlrichs J. L., Russell J. R., Harter R. D., Weismiller R. A., 1966. Infrared spectroscopy of clay mineral systems. *Proc. Indiana Acad. Sci.*, **75**, 247-255.

Akitt J. W., Downs A. J., 1967. ^{7}Li nuclear magnetic resonance studies of the solvation of lithium ions. *London Chem. Soc.*, « Alkali metals Int. Symp. Nottingham », 199-206.

Anderson D. M., Hoekstra P., 1965. Migration of interlamellar water during freezing and thawing of Wyoming bentonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29** (5), 498-504.

Anderson D. M., 1966. Phase composition of frozen montmorillonite-water mixtures from heat capacities measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30**, 670-675.

Anderson D. M., 1968. Under cooling, freezing point depression and ice nucleation of soil water. *Israel J. Chem.*, **6**, 349-356.

Bader R. F. W., Jones G. A., 1961. The Hellmann-Feynman theorem and chemical binding. *Can. J. Chem.*, **39**, 1253-1265.

Bader R. F. W., Jones G. A., 1963. The electron density distributions in hydride molecules. I. The water molecule. *Can.J. Chem.*, **41**, 586-606.

Banin A., Lahav N., 1968. Optical study of particle size of montmorillonite with various adsorbed cations. *Nature*, **217**, 1146-1147.

Basolo F., Pearson R. G., 1960. *Mechanisms of inorganic reactions.* 462 p., John Wiley and Sons, New York.

Berendsen H. J. C., 1967. Water structure. *Theor. exp. biophys.*, **1**, 1-76.

Bernal J. D., Fowler R. H., 1933. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, **1** (8), 515-548.

Bishop D. M., Randic M., 1966. A theoretical investigation of the water molecule. *Mol. Phys.*, **10** (6), 517-527.

Brady G. W., 1958. Structure in ionic solutions. II. *J. Chem. Phys.*, **28** (3), 464-469.

Brindley G. W., Ray S., 1964. Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols. *Amer. Miner.*, **49**, 106-115.

BROWN G., 1961. *The X-Ray identifications and crystal structures of clay minerals.* 544 p., Mineralogical Society. London.

BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER F., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.

BRUNAUER S., 1945. *Physical adsorption. The adsorption of gases and vapor.* 511 p., Princeton Univ. Press.

BRUNAUER S., 1961. Solid surfaces and the solid-gas interface. Solid Surfaces. *Adv. in chemistry series*, **33**, 5-18.

BUCKINGHAM A. D., 1957. A theory of ion solvent interaction. *Disc. Farad. Soc.*, **24**, 151-157.

BUIJS K., CHOPPIN G. R., 1963. Near infrared study of the structure of water. I. Pure water. *J. Chem. Phys.*, **39** (8), 2035-2041.

BURNELLE L., COULSON C. A., 1957. Bond dipole moments in water and ammonia. *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 403-405.

BURTON R. E., DALY J., 1970. Molecular orbital studies of ion hydration. Part 1. Lithium, beryllium, sodium and magnesium ions. *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 1281-1288.

CALVET R., PROST R., 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and clay Minerals* **19**, 175-186.

CHAUSSIDON J., CALVET R., HELSEN J., FRIPIAT J. J., 1962. Catalytic decomposition of cobalt (III) hexammine cations on the surface of montmorillonite. *Nature*, **196**, 161-162.

CHAUSSIDON J., CALVET R., 1965. Evolution of amine cations adsorbed on montmorillonite with dehydration of the mineral. *J. Phys. Chem.*, **69**, 2265-2268.

COULSON C. A., EISENBERG D., 1966. Interaction of H_2O molecules in ice. I. The dipole moment of an H_2O molecule in ice. *Proc. Roy. Soc.*, **291** A, 445-453.

COULSON C. A., EISENBERG D., 1966. Interaction of H_2O molecules in ice. II. Interaction energies of H_2O molecules in ice. *Proc. Roy. Soc.*, **291** A, 454-459.

DELBENE J., POPLE J. A., 1970. Theory of molecular interactions. I. Molecular orbital studies of water polymers using a minimal slater type basis. *J. Chem. Phys.*, **52** (9), 4858-4866.

DUCROS P., DUPONT M., 1964. Étude par RMN de l'évolution thermique aux basses températures de l'eau d'hydratation de la montmorillonite. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **14** (9), 99-104.

DUNCAN A. B. F., POPLE J. A., 1953. The structure of some simple molecules with lone pair electrons. *Trans. Farad. Soc.*, **49**, 217-224.

EIRISH M. V., TRET'YAKOVA L. I., 1970. The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite. *Clays Minerals*, **8**, 255-266.

EISENBERG D., KAUZMANN W., 1969. *The structure and properties of water.* 296 p., Clarendon Press, Oxford.

ELEY D. D., EVANS M. G., 1938. Heats and entropy changes accompanying the solution of ions in water. *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 1093-1112.

ELLISON F. O., SHULL H., 1955. Molecular calculations. I. LCAO-MO self-consistent field treatment of the ground state of H_2O. *J. Chem. Phys.*, **23** (12), 2348-2364.

EMERSON W. W., 1957. Organo-clay complexes. *Nature*, **180**, 48-49.

FARMER V. C., RUSSELL J. D., 1964. The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochem. Acta.* **20**, 1146-1173.

FARMER V. C., RUSSELL J. D., 1967. Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays and clay Minerals*, **15**, 121-142.

FRANK H. S., WEN YANG WEN, 1957. III Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions : a suggested picture of water structure. *Disc. Farad. Soc.*, **24**, 133-140.

FRANK H. S., 1958. Covalency in the hydrogen bond and the properties of water and ice. *Proc. Roy. Soc.*, **247** A, 481-492.

FRIPIAT J. J., JELLI A., PONCELET G., ANDRÉ J., 1965. Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicates. *J. Phys. Chem.*, **69** (7), 2185-2197.

GATINEAU L., MERING J., 1966. Relations ordre-désordre dans les substitutions des micas. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **18** (14), 67-74.

GLAESER R., 1953. *Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables.* 68 p. Thèse Fac. Sci. Paris.

GLAESER R., COULSON C. A., 1965. Multipole moments of the water molecule. *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 389-391.

GLAESER R., MERING J., 1967. Effet du chauffage sur les montmorillonites saturées par les cations de petits rayons. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **265**, 833-835.

GLAESER R., MANTINE I., MERING J., 1967. Observations sur la beidellite. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **19** (1), 125-129.

GLAESER R., MERING J., 1968. Domaines d'hydratation homogène des smectites. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **267**, 463-466.

Goncharov V. V., Romanova I. I., Samoilov O. J. A., Yashkichev V. I., 1967. Quantitative characteristics of the near hydration of some ions in weak aqueous solutions. I. Self diffusion activation energy. *Zh. Strukt. Khim.*, **8** (4), 613-617.

Grahn R., 1964. A quantum mechanical investigation of the OH^- ion. *Arkiv. fur. Fysik.*, **28** (7), 85-92.

Grim R. E., 1968. *Clay mineralogy*. 596 p., Mc Graw-Hill, New York.

Gurney R. W., 1953. *Ionic processes in solution*. 275 p., Dover publications Inc. New York.

Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. J., 1952. The dielectric properties of water in solutions. *J. Chem. Phys.*, **20** (9), 1452-1465.

Halsey G., 1948. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.*, **16** (10), 931-937.

Harris F. E., O'Konski C. T., 1957. Dielectric properties of aqueous ionic solutions at microwave frequencies. *J. Phys. Chem.*, **61**, 310-319.

Hendricks S. B., Jefferson M. E., 1938. Structure of kaolin and talc pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays. *Amer. Mineral.*, **23**, 863-875.

Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T., 1940. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1457-1464.

Hindman J. C., 1962. Nuclear magnetic resonance effects in aqueous solutions of 1-1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, **36** (4), 1000-1015.

Hofmann V., Klemen R., 1950. Verlust der austausch fähigkeit von lithiumionen and bentonit durch erhitzung. *Zeits. Anorg. Chem.*, **262**, 95-99.

Horsley J. A., Fink W. H., 1969. *Ab initio* calculation of some lowerlying excited states of H_2O. *J. Chem. Phys.*, **50** (2), 750-758.

Kemper W. D., Maasland D. E. L., Porter L. K., 1964. Mobility of water adjacent to mineral surfaces. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **28**, 164-167.

Kittrick J. A., 1966. Forces involved in ion fixation by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30** (6), 801-803.

Kittrick J. A., 1969. Quantitative evaluation of the strong-force model for expansion and contraction of vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**)2), 222-225.

Lennard-Jones J., Pople J. A., 1951. Molecular association in liquids. I. Molecular association due to lone-pair electrons. *Proc. Roy. Soc.*, **205** A, 155-162.

Leonard R. A., Low P. F., 1964. Effect of gelation on the properties of water in clay systems. *Clays and clay Minerals, 12th Nat. Conf.*, 311-325.

Leung P. S., Safford G. J., 1970. A neutron inelastic scattering investigation of the concentration and anion dependence of low frequency motions of H_2O molecules in ionic solutions. *J. Phys. Chem.*, **74** (21), 3696-3709.

Low P. F., 1961. Physical chemistry of clay-water interaction. *Advan. Agron.*, **13**, 269-327.

Low P. F., 1968. Observations on activity and diffusion coefficients in Na-montmorillonite. *Israel J. Chem.*, **6**, 325-336.

Low P. F., Ravina I., White J. L., 1970. Change in *b* dimension of Na-montmorillonite with interlayer swelling. *Nature*, **226**, 445-446.

Low P. F., White J. L., 1970. Hydrogen bonding and polywater in clay water systems. *Clays and clay Minerals*, **18** (1), 63-66.

Macey H. H., 1942. Clay-water relationship and the internal mechanism of drying. *Trans. Ceram. Soc.*, **41**, 73-121.

McAtee J. L., 1956. Determination of random interstratification in montmorillonite. *Amer. Miner.*, **41**, 627-631.

McNeal B. L., Nowell W. A., Coleman N. T., 1966. Effect of solution composition on the swelling of extracted soil clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30**, 313-317.

McNeal B. L., 1970. Prediction of interlayer swelling of clays in mixed salt solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 201-206.

Mc Weeny R., Ohno K. A., 1960. A quantum mechanical study of the water molecule. *Proc. Roy. Soc.*, **255** A, 367-381.

Mamy J., 1968. *Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film d'eau*. 113 p. Thèse Fac. Sci. Paris.

Margenau H., Myers V. W., 1944. The forces between water molecules and the second virial coefficient of water. *Phys. Rev.*, **66** (11), 307-315.

Mering J., 1946. On the hydration of montmorillonite. *Trans. Farad. Soc.*, **42** B, 205-219.

Mering J., Glaeser R., 1954. Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la montmorillonite. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **77**, 519-530.

Mering J., 1964. Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **14** (9), 115-123.

Mering J., Brindley G. W., 1967. X-ray diffraction band profiles of montmorillonite. Influence of hydration and of the exchangeable cations. *Clays and clay Minerals.*, **27**, 51-62.

MERING J., GLAESER R., 1967. Réarrangement structural de la montmorillonite Li sous l'effet du chauffage. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **265**, 1153-1156.

MERING J., OBERLIN A., 1967. Electron-optical study of smectites. *Clays and clay minerals*, **15***th Nat. Conf.*, 3-25.

MERING J., PEDRO G., 1969. Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **21** (1), 1-30.

MIKAULIN G. L., 1959. Interprétation thermodynamique de la théorie des hydrates dans les solutions d'électrolytes. *Zh. Fizith. Khim.*, **33** (11), 2424-2427.

MOELWYN-HUGUES E. A., 1948. Ionic hydration. *Proc. Cambridge Philoso. Soc.*, **45**, 477-481.

MOKADY R. S., LOW P. F., 1966. Simultaneous transport of water and salt through clays. I. Transport mechanisms. *Soil Sci.*, **105** (2), 112-131.

MOONEY R. W., KEENAN A. G., WOOD L. A., 1952 *a*. Adsorption of water vapor by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of B. E. T. theory. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (6), 1367-1371.

MOONEY R. W., KEENAN A. G., WOOD L. A., 1952 *b*. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (6), 1371-1374.

MORTLAND M. M., FRIPIAT J. J., CHAUSSIDON J., UYTTERHOEVEN J., 1963. Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *J. Phys. Chem.*, **67**, 248-258.

MORTLAND M. M., 1968 *a*. Surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation and structure. *Clays and clay minerals*, **16**, 393-398.

MORTLAND M. M., 1968 *b*. Protonation of compounds at clay mineral surfaces. *9th Cong. Soil Sci.*, 691-698.

MULLIKEN R. S., 1955 *a*. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I.. *J. Chem. Phys.*, **23** (10), 1833-1840.

MULLIKEN R. S., 1955 *b*. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *J. Chem. Phys.*, **23** (10), 1841-1846

MURREL J. N., STAMPER J. G., TRINAJSTIC N., 1966. Localized orbitals of water. *J. Chem. Soc.*, **11** A, 1624-1627.

MURREL J. N., 1969. The hydrogen bond. *Chem. Brit.*, **13**, 107-110.

NEMETHY G., SCHERAGA H. A., 1962. The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. III. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins. *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382-3401.

NORRISH K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Disc. Farad. Soc.*, **18**, 120-134.

OBERLIN A., MERING J., 1962. Observations en microscopie et microdiffraction électroniques sur la montmorillonite Na. *J. Microscopie*, **1**, 107-120.

O'CONNOR G. A., KEMPER W. D., 1969. Quasi-crystals in Na-Ca systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 464-469.

ORCHISTON H. D., 1955. Adsorption of water vapor : III. Homoionic montmorillonites at 25°C. *Soil Sci.*, **79**, 71-78.

OSTER J. D., LOW P. F., 1963. Activation energy for ion movement in thin water films on montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **27** (4), 369-373.

OSTER J. D., LOW P. F., 1964. Heat capacities of clay and clay-water mixtures. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **28** (5), 605-609.

OTTEWILL R. H., 1966. Attractive forces between surfaces. Aspects. *Adhes.*, **2**, 9-17.

PAULING L., 1960. *The nature of the chemical bond.* 644 p. Cornell Univ. Press, New York.

PEZERAT H., MERING J., 1967. Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **265**, 529-532.

POPLE J. A., 1950. The molecular orbital theory of chemical valency. V. The structure of water and similar molecules. *Proc. Roy. Soc.*, **202** A, 323-336.

POPLE J. A., 1951. Molecular associations un liquids. II. A theory of the structure of water. *Proc. Roy. Soc.*, **205** A, 163-178.

PROST R., CALVET R., 1969. Position du lithium dans une montmorillonite Li chauffée. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **269**, 539-541.

PROST R., CHAUSSIDON J., 1969. The infrared spectrum of water adsorbed on hectorite. *Clays minerals* **8**, 143-149.

PROST R., 1971. Spectres infrarouge de l'eau adsorbée sur les argiles. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **273**, 1347-1350.

RUSSELL J. D., FARMER V. C., 1964. Infrared spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay. Min. Bull.*, **5**, 443-464.

SALEM L., 1966. Forces intermoléculaires à long rayon d'action. *Colloque C. N. R. S.*, Septembre 1965. BORDEAUX, 79-87.

SAMOILOV O. J. A., MALENKOV G. G., 1967. Quantitative characteristics of the near hydration of some ions in weak aqueous solutions. II. Change in the orientation of water molecules near ions. *Zh. Strukt Khim*, **8** (4), 618-621.

SCHASCHEL E., DAY M. C., 1968. Ion solvent interactions. Solvation of the sodium ion. *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (2), 503-504.

SHAINBERG I., KEMPER W. D., 1966 *a*. Conductance of adsorbed alkali cations in aqueous and alcoholic bentonite pastes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30** (6), 700-706.

SHAINBERG I., KEMPER W. D., 1966. Hydration status of adsorbed cations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30** (6), 707-713.

SHAINBERG I., OTOH H., 1968. Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na-Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements). *Israel J. Chem.*, **6**, 251-259.

SPARNAY M. J., 1966. I. Water structure and interionic interaction. *J. Colloid Int. Sci.*, **22**, 23-31.

TABOR D., WINTERTON R. H. S., 1968. Surfaces forces : Direct measurement of normal retarded Van der Waals forces. *Nature*, **219**, 1120-1121.

TARASEVICH Y. I., OVCHARENKO F. D., 1966. Nature of the interaction of water with montmorillonite surface. I. Thermal decomposition of cation substituted montmorillonite by the infrared spectroscopy method. *Ukr. Khim. Zh.*, **32** (11), 1168-1176.

TOUILLAUX R., SALVADOR P., VANDERMEERSCHE C., FRIPIAT J. J., 1968. Study of water layers adsorbed on Na and Ca montmorillonite by the pulsed nuclear magnetic resonance technique. *Israel J. Chem.*, **6**, 337-348.

VAN OLPHEN H., 1965. Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. I. Sodium vermiculite. *J. Colloid Sci.*, **20**, 822-837.

VASLOW F., 1963. The orientation of water molecules in the field of an alkali ion. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2773-2776.

VERWEY E. J. W., 1942. The interaction of water molecules in the field of an alkali ion. *J. Phys. Chem.*, **67**, 2773-2776.

VERWEY E. J. W., 1942. The interaction of ion and solvent in aqueous solutions of electolytes. *Rec. Trav. Chim.*, **61**, 127-142.

WANG J. H., 1954. Effect of ions on the self diffusion and structure of water in aqueous electrolytic solutions. *J. Phys. Chem.*, **58**, 686-692.

WOESSNER D. E., SNOWDEN B. S., 1969. A study of the orientation of adsorbed water molecules on montmorillonite clays by pulsed NMR. *J. Coll. and Interf. Sci.*, **30** (1), 54-68.

YAMADA H., 1960 *a*. Sodium iodide-acetone and zinc bromide-acetone molecular complexes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33** (5), 666-669.

YAMADA H., 1970 *b*. Molecular complexes between ketones and alkali salts. *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** (6), 780-784.

Ann. agron., 1973, **24** (2), 135-217.

HYDRATATION DE LA MONTMORILLONITE ET DIFFUSION DES CATIONS COMPENSATEURS

Chapitre II. — Étude de la diffusion des cations compensateurs dans la montmorillonite [1]

R. CALVET

Station d'Agronomie,
Centre national de Recherches agronomiques, I. N. R. A.,
78000 Versailles

RÉSUMÉ

L'étude de la mobilité des cations compensateurs repose sur la mesure des coefficients de diffusion dans des poudres d'argile comprimées. Les coefficients sont déterminés à partir de courbes de distribution d'un traceur radioactif par une méthode d'ajustement numérique.

Les résultats expérimentaux concernent trois types de mesures :

— Mesures d'autodiffusion. Elles montrent que les mobilités cationiques se classent dans l'ordre suivant : $Cs^+ < Rb^+ < Na^+$. Plus l'argile est hydratée, plus elles sont élevées.

— Mesures d'hétérodiffusion à dilution infinie. Les coefficients mesurés se rapportent à la diffusion du sodium dans des argiles saturées par Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+ et Ca^{++} et à la diffusion du rubidium dans des argiles saturées par Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+. Ils sont également une fonction croissante de la teneur en eau du minéral et mettent en évidence le fait suivant : un cation diffuse d'autant moins que son affinité pour l'eau est faible par rapport à l'affinité pour l'eau des autres cations du milieu.

— Mesures d'hétérodiffusion. C'est la diffusion du sodium et du calcium dans des argiles biioniques qui a essentiellement fait l'objet de ces mesures. Elles font apparaître que le coefficient de diffusion du sodium diminue quand la teneur en Ca^{++} augmente et inversement que le coefficient de diffusion du calcium est d'autant plus élevé que la teneur en Na^+ est grande.

L'interprétation de l'ensemble de ces mesures est faite en utilisant la théorie des vitesses absolues de réactions.

L'étude de la diffusion des cations compensateurs fait appel à des méthodes expérimentales et à des théories différentes selon l'état d'hydratation de l'argile. Les suspensions et les gels ont fait l'objet de nombreux travaux dont nous avons rassemblé

[1] Deuxième partie d'une Thèse de Doctorat ès Sciences physiques, soutenue à la Faculté des Sciences de Paris, le 23 février 1972.

les principaux résultats dans une étude bibliographique antérieure (CALVET, 1967). Présentement, notre travail concerne la diffusion dans les systèmes peu hydratés dont la teneur en eau n'excède pas 30 p. 100. La mesure des coefficients de diffusion doit donc être adaptée à un matériau solide qui se présente sous la forme d'une poudre. De plus, nous avons affaire à des mouvements ioniques qui ont lieu sur la surface des feuillets de l'argile. L'analyse des mécanismes correspondants nécessite donc, non seulement l'introduction des propriétés physico-chimiques de la surface, mais aussi la prise en considération des contraintes géométriques et des interactions électrostatiques liées à la proximité des feuillets qui délimitent l'espace interlamellaire.

I. — MÉTHODE DE MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

A. — *Principe de la mesure*

Les coefficients de diffusion sont déterminés sur des cylindres ou des parallélipipèdes de poudre d'argile comprimée. Les détails technologiques de la méthode ont déjà été publiés (CALVET et CHAUSSIDON, 1967).

Les conditions aux limites choisies sont celles qui décrivent la diffusion dans un milieu semi-infini. Si x est la direction du flux de diffusion, C_0 la concentration dans la source, D le coefficient de diffusion, la concentration $C(x, t)$ à la distance x pour un temps t est (CRANK, 1964) :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \, erfc \, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (1)$$

B. — *La loi de diffusion*

1. *Conditions d'application.*

La relation précédente n'est valable que si les deux conditions suivantes sont réalisées :

— le milieu de diffusion doit être semi-infini ;
— le coefficient de diffusion D doit être constant.

Dans nos expériences, la longueur du milieu de diffusion est de $5 \cdot 10^{-1}$ cm et le produit $D \cdot t$ est toujours inférieur à 10^{-3} cm^2. Compte tenu de ces valeurs, il est possible de montrer que la première condition est vérifiée (annexe VI).

La vérification de la deuxième condition est basée sur une méthode développée par PHILLIPS (1969) : la quantité $\log [d/dx(C/C_0)]$ est une fonction linéaire de x^2 si le coefficient D est constant. L'étude statistique des représentations graphiques correspondantes permet de chiffrer la confiance que l'on peut avoir dans la constance de D (annexe VI). Les résultats montrent que la probabilité pour que D soit constant est supérieure à 0,99 dans tout le domaine d'hydratation étudié.

2. *Calcul du coefficient D.*

La mesure est effectuée en mettant en contact deux pastilles de poudre comprimée dont l'une est uniformément marquée par un traceur radioactif. Après un temps donné t, la pastille initialement non marquée est découpée en tranches de 20 μ d'épais-

seur dont la radioactivité est mesurée. Nous obtenons ainsi la distribution du traceur dans le milieu de diffusion. Cependant, le contact entre deux pastilles est nécessairement imparfait, et il n'est réalisé correctement qu'en de petites zones (fig. 23 *a*).

La distribution des ions obtenue après un temps t reflète la diffusion suivant l'axe des x, donc la diffusion dans de petits cyclindres qui ont pour base les zones de contact. Cependant, elle peut aussi représenter une diffusion hors des cylindres, perpendiculairement à l'axe des x. Cette diffusion radiale doit avoir pour effet, si elle en a un, de sous-estimer le coefficient D dans la direction x. On peut montrer que si Dt est inférieur à 10^{-3} cm², la diffusion radiale est négligeable ; ceci est confirmé par l'expérience (annexe VI).

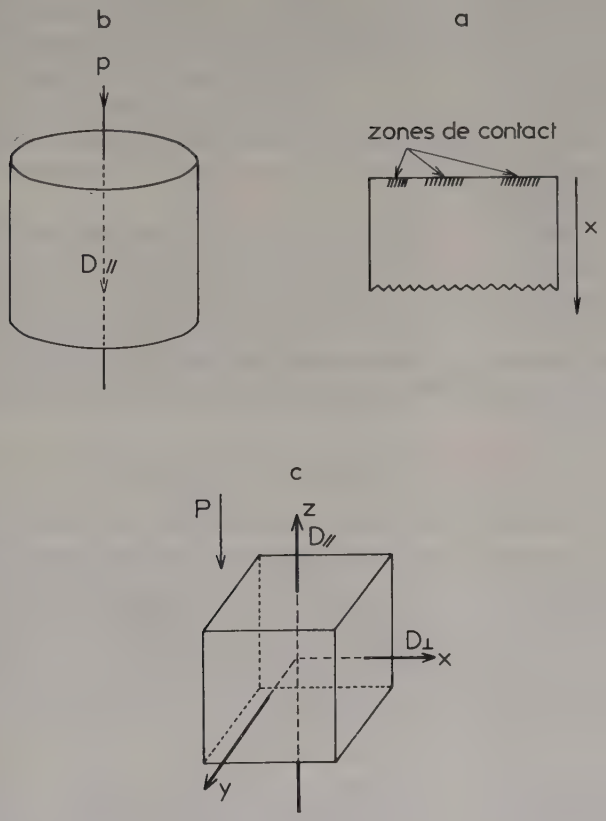


FIG. 23. — a : *Représentation schématique des zones de contact sur une pastille*
b *et* c : *pastilles cylindriques et cubiques utilisées pour la mesure des coefficients de diffusion*

Nous avons affaire à une diffusion dont le coefficient D est constant, et dont la source a une concentration effective inférieure à la vraie concentration C_0 du fait des contacts défectueux. La relation (1) contient donc deux inconnues : C_0 et D. La détermination de ces deux paramètres consiste à chercher les valeurs qui permettent d'obtenir la courbe $C = f(x)$ la plus voisine de la courbe expérimentale (annexe VI). L'erreur sur le coefficient D ainsi mesuré est de l'ordre de $\pm$ 3 p. 100.

C. — *Diffusion aux joints de grains*

A priori, il est évident que les mouvements des cations compensateurs ne seront pas rigoureusement les mêmes sur les surfaces internes et sur les surfaces externes. La diffusion globale peut alors être décrite comme la résultante d'une diffusion sur la surface interne (D_i) et d'une diffusion dans les joints de grains (surface externe des particules et des agrégats (D_e)) (Lai et Mortland, 1968). Cependant, une telle description nécessite l'application de théories assez peu utilisables dans les systèmes que nous étudions. Celles développées par Fischer, Wipple et Suzuoka (in Adda et Philibert, 1966) reposent sur la condition nécessaire que la distance de diffusion soit inférieure au diamètre moyen des grains. Ceci n'est pas réalisé dans nos expériences, ce diamètre moyen étant au plus de 50 μ, alors que la distance de diffusion est de l'ordre de 500 à 1 000 μ. Le traitement théorique qui semble le plus convenable est celui donné par Levine et Mac Callum (1960). Il est applicable à condition que les coefficients de diffusion D_i et D_e soient très différents ($D_e/D_i \simeq 10^6$), ce qui n'est certainement pas le cas ; bien que les coefficients D_e et D_i ne soient peut-être pas rigoureusement égaux, leur différence n'est pas suffisante pour permettre une distinction expérimentale.

Au sujet de cette discussion, il faut noter que la constance dans le temps du coefficient D et l'existence d'une diffusion aux joints de grains ne sont pas compatibles. Enfin, il faut remarquer que les flux observés ne peuvent pas être dûs aux seuls cations des surfaces externes, car ils seraient à peu près dix fois plus faibles (c'est le rapport entre les quantités de cations se trouvant sur les surfaces internes et externes). Les cations des surfaces internes doivent donc nécessairement participer au transport de matière.

D. — *Anisotropie de la diffusion*

Le dépôt d'une suspension d'argile donne des agrégats dont la facilité d'orientation est assez marquée (observation des raies de diffraction 001 sur des dépôts). Leur structure n'est pas connue et les seules indications que l'on ait concernent la montmorillonite sodique. Pour cette argile, la microdiffraction électronique a montré la possibilité d'existence d'associations latérales (Oberlin et Mering, 1962). Ces quelques indications très réduites conduisent cependant à penser que la compression d'une poudre d'argile peut favoriser une disposition particulière des agrégats entraînant une orientation préférentielle des particules par rapport à la direction de la pression.

La plupart des mesures ont été effectuées sur des pastilles cylindriques (fig. 23 *b*). dans la direction de l'axe du cylindre, qui est aussi la direction d'application de la pression. Pour déterminer l'importance de l'anisotropie résultant d'une orientation préférentielle, nous avons effectué des mesures de diffusion du sodium sur des pastilles parallélipipédiques (fig. 23 *c*). Ainsi, nous avons déterminé deux coefficients : l'un, $D_{//}$, suivant la direction de la pression *oz*, l'autre, $D_{\perp}$, suivant la direction perpendiculaire *ox*.

Quelles que soient la nature du cation qui sature l'argile et la teneur en eau, la relation suivante est toujours vérifiée :

$$D_{\perp} \geqslant D_{//}.$$

Les valeurs du rapport $R = D_{\perp}/D_{//}$ sont données dans le tableau 13.

TABLEAU 13

Valeurs du rapport $R = D_{\perp}/D_{//}$

Cation compensateur	Teneur en eau %	R
Na^+	7,3	2,3
	11,0	2,3
	16,0	2,0
Li^+	12,0	1,9
	17,5	1,4
K^+	6,0	1,0
	10,5	1,6
	14,4	1,6
Cs^+	5,0	1,5
	12,5	1,7
	18,0	1,7
Ca^{++}	18,4	1,0
	21,5	1,0

L'anisotropie dépend beaucoup de la nature du cation, et c'est pour le sodium qu'elle est la plus marquée. Par contre, les pastilles constituées d'argile calcique sont isotropes.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation dans les deux directions, parallèle et perpendiculaire au sens de la pression, pour la diffusion du sodium dans l'argile sodique où l'anisotropie est la plus forte :

$E'_{//} = 5{,}6$ kcal mole^{-1} ; $E'_{\perp} = 5{,}8$ kcal mole^{-1} (teneur en eau : 11 p. 100).

Nous pouvons donc conclure que le phénomène de diffusion est de même nature dans les deux directions. La différence entre les coefficients D// et $D_{\perp}$ provient alors d'une différence de géométrie du milieu. En d'autres termes, la mesure du coefficient de diffusion n'est pas faite avec la même unité de longueur suivant les deux directions.

Il est évident que ni $D_{\perp}$, ni D//, ne représentent le vrai coefficient de diffusion D. La recherche d'une relation entre ces trois coefficients n'est pas aisée, car nous ne connaissons pas la structure des agrégats. Dans le cadre de certaines hypothèses simplificatrices, nous pouvons néanmoins proposer une représentation schématique. Elle conduit à la relation suivante (annexe VI) :

$$D = D_{//}(2R + 1), \qquad R = \frac{D_{\perp}}{D_{//}}.$$

Compte tenu de certaines lois de distribution des particules relativement à leur orientation, il est possible de calculer des valeurs du rapport R (annexe VI).

Il faut remarquer que la présence d'agrégats confère au milieu une structure apparemment discontinue. En fait, vis-à-vis des phénomènes de diffusion, le milieu doit être continu en raison de la continuité du film d'eau adsorbée (Hoesktra, 1965 ; Mamy, 1968).

II. — FORMULATION GÉNÉRALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

A. — *Expression du coefficient de diffusion*

L'expression générale du coefficient s'écrit :

$$D = G \cdot \delta^2 \cdot \omega \tag{2}$$

avec : ω : fréquence de saut,
δ : distance de saut,
G : facteur dépendant de la géométrie du milieu :

$$G = A \cdot K_p \tag{3}$$

A : terme qui traduit les propriétés structurales macroscopiques du milieu de diffusion (anisotropie, annexe VI),
K_p : facteur géométrique lié au réseau.

La dépendance de la fréquence de saut ω vis-à-vis de la température a fait l'objet de plusieurs théories : théorie statistique de Wert-Zener, de Eyring, et théorie dynamique de Rice (in Adda et Philibert, 1966). Cette dernière est sans doute la moins critiquable, mais elle est d'une utilisation peu commode.

Soit un système de n particules et considérons le cas où une particule a été isolée. Dans l'approximation des petites oscillations, la fréquence de saut de cette particule est :

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) \tag{4}$$

ν : fréquence de vibration dans la direction du saut.
ΔF : variation d'énergie libre : travail isotherme et isobare qu'effectue contre les forces d'interaction élastiques et électriques, une particule libre de vibrer dans un plan, qui se déplace réversiblement dans une direction perpendiculaire à ce plan.

(4) s'écrit :

$$\omega = \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \tag{5}$$

où ΔS et ΔH sont les variations d'entropie et d'enthalpie qui accompagnent le saut.

La loi d'Arrhenius permet d'écrire :

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

où

D_0 : facteur de fréquence. On peut admettre qu'il ne dépend pas de la température dans de petits domaines. Il s'exprime avec les mêmes unités que le coefficient D ($cm^2\ s^{-1}$).
E : énergie d'activation, exprimée en kcal $mole^{-1}$.

Par définition : $E = -R\left(\frac{a}{d(1/T)}\right)(\log D)$.

D'où, à partir de (1), (3) et (4) :

$$E = \Delta H \text{ et } D_0 = G \cdot \delta^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right).$$

ZENER a montré que ΔH pouvait être considéré comme l'énergie d'activation, même s'il y avait une dépendance $\Delta H = f(T)$ vis-à-vis de la température (in ADDA et PHILIBERT, 1966). A partir de (2) et (5), nous avons :

$$D = A \cdot K_p \cdot \delta^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (6)$$

Les fréquences de saut ω et ω' de deux isotopes de masse m et m' sont reliées par l'expression :

$$\omega' = \omega \sqrt{\frac{m}{m'}}.$$

Quand les masses m et m' sont peu différentes, les fréquences sont également peu différentes. C'est en général le cas avec les isotopes radioactifs. Cependant, quand n particules se déplacent simultanément,

$$\frac{\omega'}{\omega} < \sqrt{\frac{m}{m'}}$$

et ce rapport tend vers 1 quand n devient grand. Ceci correspond au mécanisme de diffusion par échanges cycliques.

A l'exception du facteur A déjà étudié (annexe VI), le coefficient de diffusion est défini par cinq paramètres : K_p, δ, ν, ΔS et E. L'expérience permet d'obtenir E et D_0, et tous les autres termes doivent faire l'objet d'une estimation. En utilisant les données que nous avons exposées dans le premier chapitre, nous nous proposons d'évaluer δ, ν et E. Le terme K_p dépend des caractéristiques géométriques propres du réseau comme le nombre de directions de saut équivalentes par exemple. Cependant, l'étude que nous abordons montre que plusieurs sauts sont possibles, mais que nous ne connaissons pas la loi de combinaison qui permet de passer des différentes fréquences de saut aux mesures qui ne donnent que des coefficients de diffusion apparents. Étant donné que tous les résultats obtenus concernent un seul minéral, la montmorillonite, que le terme K_p dépend essentiellement des propriétés du réseau, nous admettrons qu'il est constant quelle que soit la composition ionique de l'argile. Quant à la variation d'entropie, elle ne peut être obtenue que par différence.

B. — *Considérations générales relatives à l'énergie d'activation*

Étant directement accessible à l'expérience, l'énergie d'activation est un paramètre dont l'analyse est extrêmement intéressante et plusieurs aspects la concernant seront développés à l'occasion de la discussion des différents types de mesures de diffusion. Il nous paraît important, toutefois, d'introduire ici certaines caractéristiques générales de ce paramètre en relation avec l'énergie potentielle des cations compensateurs.

Les renseignements donnés au chapitre précédent se rapportent essentiellement à l'état hydraté 1 et, en conséquence, l'analyse des mécanismes de diffusion que nous proposons ne concerne que cet état. Nous rappelons que l'état 1 est caractérisé

par un écartement entre les feuillets de l'ordre de grandeur du diamètre de la molécule d'eau (pour l'argile Na, il lui correspond un espacement d_{001} de 12,4 Å). Cet écartement reste constant dans un domaine de teneurs en eau variable suivant la nature des cations compensateurs (voir chap. I, § 1 B). Les évaluations des différentes énergies d'interaction permettent de déterminer les variations d'énergie potentielle liées aux déplacements des cations. Cette détermination a tout d'abord été réalisée sur un modèle dans lequel un cation est entouré symétriquement par trois molécules d'eau (annexe IV).

Les variations d'énergie potentielle correspondant à trois types de conditions sont données dans les figures suivantes :

— figure 24 *a* : $WCA_0 = f(CP)$; la répulsion due aux cations voisins est nulle (cation isolé)
— figure 24 *b* : $WCA = f(CP)$; la répulsion est celle due à un cation voisin
— figure 24 *c* : $WCA_m = f(CP)$; le calcul tient compte d'une répulsion moyenne.

(les calculs des valeurs numériques sont donnés dans l'annexe IV)

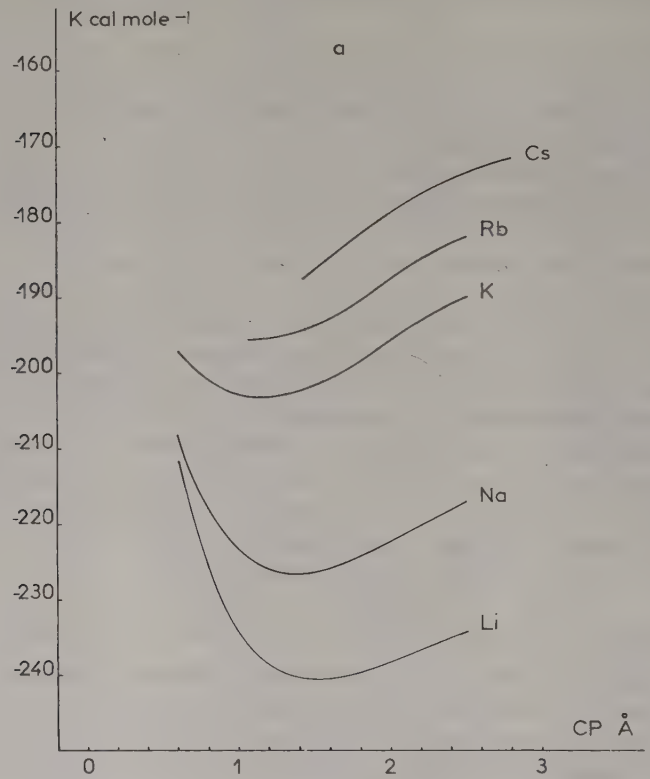
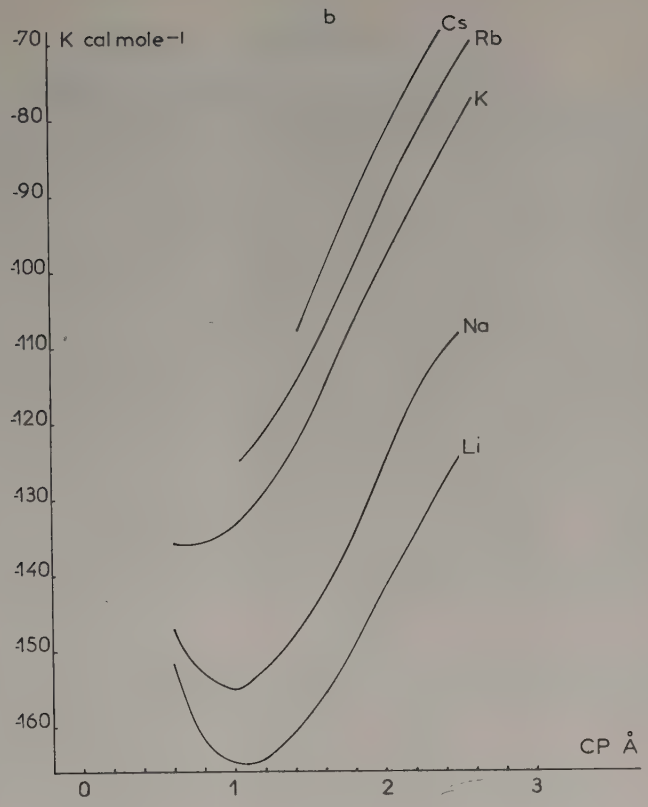


FIG. 24. *a* — *Énergie potentielle des cations hydratés*

Pour le cation compensateur, le dernier cas représente une situation moyenne et la cote du sodium correspondant à la position d'équilibre (minimum de l'énergie potentielle) est alors de 1 Å. Or, quand la montmorillonite sodique est dans un état



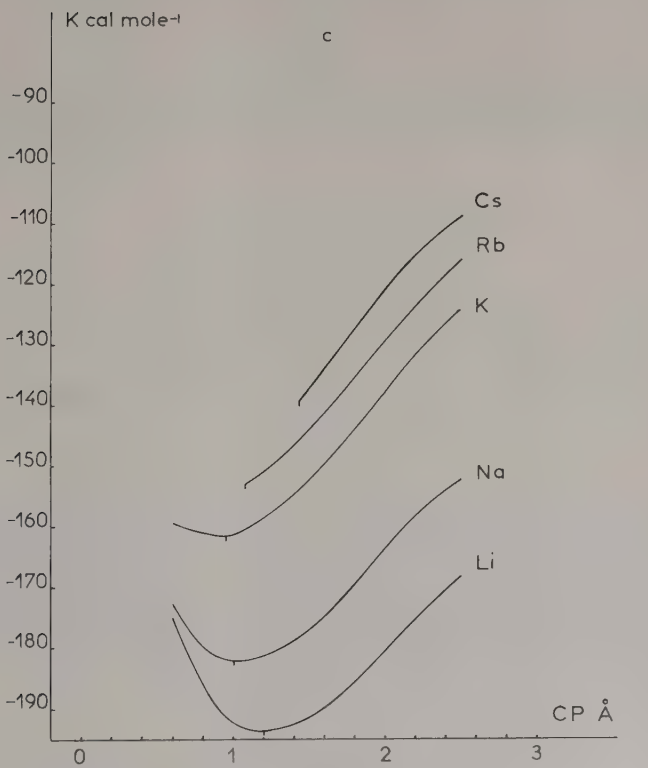


Fig. 24 *b* et *c*. — *Énergie potentielle des cations hydratés.*

hydraté où les espaces interlamellaires sont dans l'état 1 (correspondant à une valeur d_{001} = 12,4 Å), la cote du cation Na^+ déterminée expérimentalement est de 0,95 Å (1). Étant donné que dans cet état de l'argile, l'hydratation du cation est certainement voisine ou identique à celle décrite dans le modèle, nous pouvons constater que les calculs proposés tiennent compte d'une façon convenable, des différents termes énergétiques relatifs aux cations et aux molécules d'eau.

La fonction WCA_m permet donc d'estimer la valeur de la position moyenne du cation Na^+ par rapport au feuillet. Dans ces conditions, nous avons déterminé les cotes d'équilibre des autres cations (Li^+, K^+, Rb^+ et Cs^+) en utilisant les fonctions WCA_m correspondantes. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 14 où les cotes relatives à l'état anhydre sont également données.

TABLEAU 14

Valeurs de la cote CP des cations compensateurs

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
État anhydre	0,85 Å	0,85 Å	0,53 Å	1,07 Å	1,43 Å
État hydraté I ...	1,2 Å	1 Å	0,95 Å	1,07 Å	1,43 Å

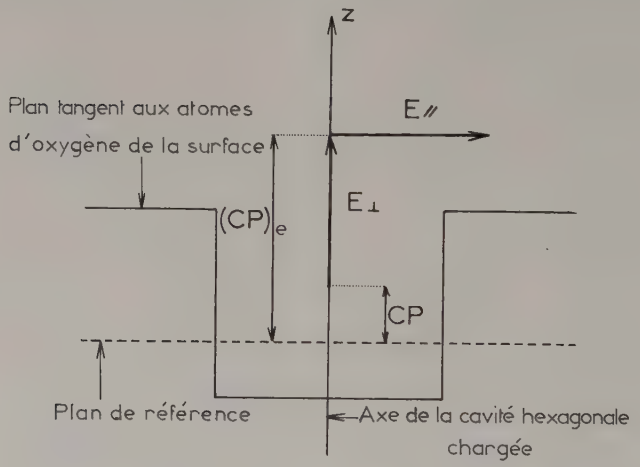


FIG. 25. — *Schéma utilisé pour définir l'énergie d'activation*

Dans une argile hydratée, la position des cations a fait l'objet de différentes descriptions. Pour les unes, tous les cations sont dans l'espace interlamellaire (MACKENZIE, 1950 ; NORRISH, 1954), pour les autres, le lithium et le sodium seraient « enfoncés » dans le réseau contrairement au potassium et au césium (BARSHAD, 1952). Cette étude permet d'apporter quelques précisions supplémentaires et les résultats

(1) PEZERAT et MERING, 1967.

que nous avons obtenus montrent que lors de l'hydratation, seuls les cations Li^+ et K^+ s'éloignent du feuillet. Ceci est en accord avec les observations de PEZERAT et MERING (1967) pour le Na^+, de CHAUSSIDON (1963) pour K^+, et les conclusions de MERING et BRINDLEY (1967) pour Cs^+.

La cote CP du centre du cation par rapport au plan de référence est telle cependant, qu'aucun mouvement de translation n'est possible. Par suite de l'agitation thermique, le cation effectue des oscillations de fréquence ν dans la direction z. Il faut que leur amplitude soit suffisamment grande pour que le cation atteigne une cote $(CP)_e$ qui lui permette de subir une translation si son énergie est suffisante. Nous appellerons cette cote critique, la cote d'échappement. L'énergie d'activation E peut être décomposée en deux parties : l'une correspondant aux mouvements suivant z : $E_\perp$; l'autre correspondant à la translation : $E_{//}$ (fig. 25). L'évaluation des termes $E_\perp$ et $E_{//}$ repose sur les données précédemment développées et en particulier, sur le modèle qui a permis d'établir les fonctions WCA_0 et WCA. Étant donné cependant, que ce modèle ne représente qu'une situation, nous introduirons des perturbations pour étudier l'influence du nombre de molécules d'eau, de leur position, de leur orientation, et des modifications de leurs propriétés liées à la présence de cations voisins.

III. — AUTODIFFUSION DES CATIONS COMPENSATEURS

Coefficient d'autodiffusion = diffusion d'un cation M^+ dans une argile monoionique saturée par M^+. Il est noté : D_M^M. Il lui correspond l'énergie d'activation E_M^M.

A. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ces résultats ont déjà fait l'objet de publications antérieures (CALVET et CHAUSSIDON, 1967 ; CALVET, 1969 ; CALVET et CHAUSSIDON, 1969). Ils sont rassemblés dans le tableau 15.

TABLEAU 15

Coefficients d'autodiffusion et énergies d'activation correspondantes

Teneur en eau (%)	Coefficients d'autodiffusion à 20°C ($cm^2\ s^{-1}$)				Énergie d'activation (kcal $mole^{-1}$)			
	D_{Na}^{Na}	D_{Rb}^{Rb}	D_{Cs}^{Cs}	D_{Ca}^{Ca}	E_{Na}^{Na}	E_{Rb}^{Rb}	E_{Cs}^{Cs}	E_{Ca}^{Ca}
5	$9,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$			8,7	13,9		
7,5	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$			7,1	11,0		
10	$5,25 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-12}$		6,0	7,9		
12,5	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$7,25 \cdot 10^{-8}$			5,2	6,7		
15	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	4,4	5,0	30,0	17,5
17,5	$5,35 \cdot 10^{-7}$	$2,62 \cdot 10^{-7}$		$2,0 \cdot 10^{-8}$	4,1			17,5
20				$4,9 \cdot 10^{-8}$				11,5
22,5				$7,9 \cdot 10^{-8}$				8,3

1. — *Valeurs des coefficients* D_M^M

Le classement observé est le suivant : $D_{Na}^{Na} > D_{Rb}^{Rb} > D_{Cs}^{Cs}$. Il apparaît que la diffusion dans une argile hydratée est très différente de la diffusion en solution où le classement inverse est observé (Mc Call et Douglas, 1965). En solution, en effet, les cations effectuent un grand nombre de sauts tout en restant solvatés (Gontsharov *et al.*, 1967), et le diamètre de l'ion hydraté devient alors un facteur limitant. Au contraire, sur la surface de l'argile, ce sont les dimensions cristallographiques qui déterminent les différents types d'interactions, et donc les caractéristiques des mouvements ioniques.

Il est également intéressant de noter que le coefficient d'autodiffusion du sodium, pour une teneur en eau de 17,5 p. 100 (ce qui correspond à l'état d'hydratation 2 pour un assez grand nombre d'espaces interlamellaires), est de $2 \cdot 10^{-7}$ à — 15° C. Dans une suspension d'argile à — 15° C, il est de $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ (Murrmann *et al.*, 1968). La similitude de ces deux résultats montre que l'argile d'une suspension gelée a des espaces interlamellaires très semblables à ceux d'une argile peu hydratée, en accord avec les travaux d'Anderson (1966).

Le graphique 26 *a* donne la variation du rapport $D_{Na}^{Na} / D_{Rb}^{Rb}$ en fonction de la teneur en eau. Il faut observer que la valeur de ce rapport passe par un minimum à une teneur en eau correspondant à l'apparition de l'état 2 pour l'argile sodique.

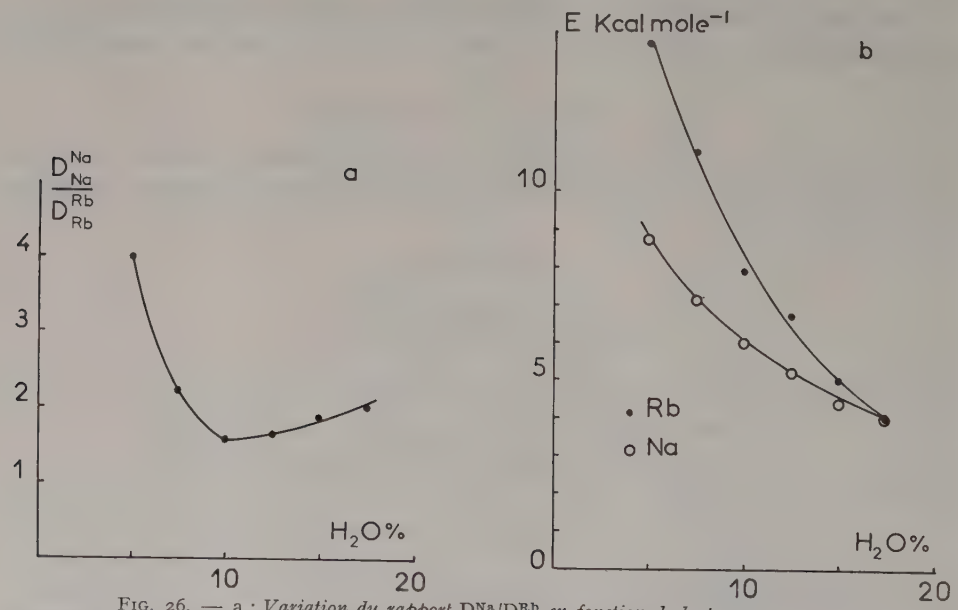


Fig. 26. — a : *Variation du rapport* D_{Na}^{Na}/D_{Rb}^{Rb} *en fonction de la teneur en eau*
b : *Variation de l'énergie d'activation en fonction de la teneur en eau. Autodiffusion du sodium et du rubidium*

Représentés en fonction de l'inverse de la température, les logarithmes des coefficients de diffusion donnent une droite qui permet la détermination des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence D_0.

2. — *Valeurs de l'énergie d'activation* E_M^M

Les valeurs obtenues conduisent au classement suivant :

$$E_{Na}^{Na} < E_{Rb}^{Rb} < E_{Cs}^{Cs} \quad \text{et} \quad E_{Na}^{Na} < E_{Ca}^{Ca}$$

Des observations analogues ont également été notées par SHAINBERG et KEMPER (1966 *a*).

Les variations de E en fonction de la teneur en eau montrent que (graph. 26 *b*) :

— E diminue quand la teneur en eau augmente.

— La variation de E est continue. Ceci suggère que pour l'argile saturée par Rb^+, le remplissage des espaces interfeuillets n'est complet que pour des teneurs en eau assez élevées. Pour l'argile sodique, cette continuité est conforme au passage graduel de l'état 1 à l'état 2.

— (ΔE_{Na}^{Na} / Δ quantité d'eau) est inférieur à (ΔE_{Rb}^{Rb} / Δ quantité d'eau).

Le graphique 4 indique qu'à partir de 5 p. 100, le taux de feuillets écartés de l'argile Rb est constant. L'examen du passage de l'état anhydre à l'état 1 a montré que l'écartement des feuillets saturés par Rb^+ était possible quand le nombre de molécules d'eau par cation était de deux (chap. 1, § I A). Étant donné qu'un cation est hydraté en moyenne par 2,68 molécules d'eau (chap. 1, § III B), l'hydratation du rubidium se fait donc approximativement en deux étapes.

Pour l'argile sodique, les cations Na^+ ont toujours leur hydratation maximum. Ainsi, une augmentation de la teneur en eau modifie plus l'hydratation du cation pour Rb^+, et affecte plus le remplissage des espaces autour du cation pour le sodium, d'où l'origine possible d'une variation plus importante de E_{Rb}^{Rb}.

Enfin, dans le cas de l'autodiffusion du calcium, la grande variation de l'énergie d'activation (voir tabl. 15) en fonction de la teneur en eau est certainement reliée à la grande affinité du calcium pour l'eau.

3. — *Facteur de fréquence* D_0

Ses valeurs pour Na^+ et Rb^+ sont données dans le tableau 16.

TABLEAU 16

Valeurs du facteur de fréquence D_0 *pour l'autodiffusion*

Teneur en eau (%)	Na^+ ($cm^2\ s^{-1}$)	Rb^+ ($cm^2\ s^{-1}$)
5	$2{,}88 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5 \cdot 10^{+1}$
7,5	$4{,}76 \cdot 10^{-3}$	$1{,}62 \cdot 10^{+1}$
10	$1{,}57 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$
12,5	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$
15	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$

D'après la relation (5), l'expression de D_0 s'écrit :

$$D_0 = A \cdot K_p \cdot \delta^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

$K_p \simeq 1$ étant une approximation, l'évaluation des paramètres A, δ et ν nous permettra de calculer la variation d'entropie ΔS. Ce calcul sera examiné dans le prochain paragraphe.

B. — Étude des paramètres de l'autodiffusion

1. — *Distance de saut*

La distribution des cavités hexagonales chargées sur une surface ou sur deux surfaces voisines détermine les valeurs des distances de saut. Nous utilisons toujours le même modèle pour décrire la superposition des feuillets (voir chap. 1, § II A).

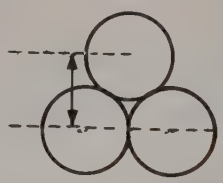
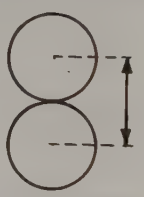
a) *Les sauts possibles dans l'espace interlamellaire.*

Les surfaces qui limitent l'espace interlamellaire sont désignées par FI et FS. Considérons le déplacement d'un cation qui se trouve sur la surface FI.

α) *Il n'y a pas de cavité chargée voisine sur la surface FS : sauts S_i, distance de saut δ_i.*

TABLEAU 17

Valeurs de la cote d'échappement

	Passage au col	Passage au sommet
$(CP)_e$		
	$(CP)_e$ =	$(CP)_e$ =
Li^+	1,61 Å	2,06 Å
Na^+	1,82	2,24
K^+	2,27	2,61
Rb^+	2,45	2,77
Cs^+	2,63	2,93

Soit un cation situé en C (fig. 27) et une cavité hexagonale chargée et libre en H(I). Pour effectuer le trajet C → H(I), deux chemins extrêmes peuvent être décrits.

— Chemin $C.P_s.H(I)$. (passage au sommet). La cote d'échappement doit per

mettre au cation de passer sur le sommet de l'atome d'oxygène (tabl. 17). Le point P_s se trouve au centre d'un groupe P, et il est sur un axe situé à 1,47 Å de l'axe de la cavité hexagonale voisine située sur la surface FS.

— Chemin $C \cdot P_c \cdot H(I)$ (passage au col). La cote d'échappement doit permettre au cation d'être tangent à deux atomes d'oxygène (tabl. 17). Le point P_c se trouve au centre d'une cavité T sur la surface FI.

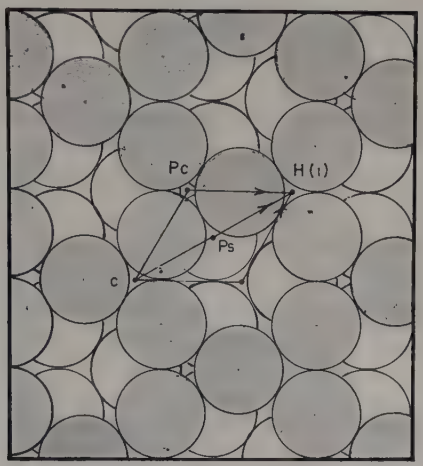


FIG. 27. — *Trajectoires possibles entre deux cavités hexagonales chargées situées sur la surface FI.* Les cercles gris représentent les atomes d'oxygène de la surface FS.

La distance de saut δ_i est d_1 dans les deux cas, bien que la distance parcourue réellement soit plus grande pour le chemin $C \cdot P_c \cdot H(I)$. Les sauts dans les cavités chargées plus éloignées mettent en jeu une succession de trajets élémentaires du type $C \cdot P_s \cdot H(I)$ ou $C \cdot P_c \cdot H(I)$.

β) *Il y a une cavité chargée voisine sur la surface FS : saut S_s, distance de saut δ_s.*

Si cette cavité chargée sur la surface FS est libre, le cation situé sur la surface FI peut aller l'occuper. Dans ces conditions, le cation passe par un point P_c (fig. 27) et il s'agit d'un passage au col. La distance de saut mesurée parallèlement à la surface est égale à la distance qui sépare les axes des cavités hexagonales voisines (l'une sur la surface FI, l'autre sur la surface FS), soit $\delta_s = 2{,}94$ Å.

b) *Définition d'une distance moyenne de saut.*

A priori, le phénomène de diffusion peut être décrit de deux façons en admettant :

— qu'il existe deux mécanismes indépendants, l'un pour les sauts S_i, l'autre pour les sauts S_s ;

— qu'il existe un mécanisme mettant en jeu les deux types de sauts.

Il n'est évidemment pas possible de choisir étant donné que la diffusion observée est le résultat global d'une certaine combinaison des deux types de saut.

Sur la surface SI, les distances de saut possibles sont égales aux distances qui séparent une cavité chargée de la cavité chargée la plus proche. Soient δ_{ij} ces dis-

tances, dont les probabilités p_i sont données dans le tableau 4. L'indice i se rapporte à la surface FI, l'indice j se rapporte aux différentes distances de saut sur cette surface. Aux distances δ_s et δ_{ij} correspondent les fréquences ω_s et ω_{ij}.

P et P′ étant respectivement les probabilités d'avoir les distances de saut δ_{ij} et δ_s, un coefficient de diffusion moyen $\overline{D}$ peut être défini :

$$\overline{D} = P\overline{D_i} + P'D_s$$

$\overline{D_i}$: coefficient de diffusion moyen sur la surface FI seule.
D_s : coefficient de diffusion correspondant aux seuls sauts S_s.

On a : $\overline{D} = P \sum_j p_j \cdot \omega_{ij} \cdot \delta_{ij}^2 + P' \cdot \omega_s \cdot \delta_s^2$.

Soit l'hypothèse simplificatrice suivante : les fréquences de saut sont inversement proportionnelles aux distances de saut.

$$\omega_{ij} = \omega_{i_1} \frac{\delta_{i_1}}{\delta_{ij}} \qquad \text{et} \qquad \omega_s = \omega_{i_1} \frac{\delta_{i_1}}{\delta_s}.$$

Dans ces conditions, $\overline{D}$ s'écrit :

$$\overline{D} = \omega_{i_1} \cdot \delta_{i_1} \left(P \sum_j p_j \cdot \delta_{ij} + P' \delta_s \right).$$

D'où la distance moyenne de saut :

$$\bar{\delta} = \left[\delta_{i_1} \left(P \sum_j p_j \delta_{ij} + P' \cdot \delta_s \right) \right]^{1/2}$$

Nous avons mesuré le coefficient de diffusion sur une argile dont la capacité d'échange a été réduite à 73,5 méq./100 g d'argile calcinée à 1 000° C, par chauffage d'une montmorillonite biionique (Na-Li) (CALVET et PROST, 1971). La probabilité d'avoir une cavité hexagonale chargée est dans ce cas $p = 0{,}127$.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 18.

TABLEAU 18

Comparaison entre une argile normale et une argile traitée

	Argile normale	Argile traitée
Probabilité élémentaire p ...	0,20	0,127
1. Teneur en eau 9,3 % :		
• Coefficient d'autodiffusion de Na^+	$4{,}16 \cdot 10^{-8}$	$2{,}75 \cdot 10^{-8}$
• Énergie d'activation	6,6 kcal $mole^{-1}$	6,9-7,1 kcal $mole^{-1}$
2. Teneur en eau 14,8 % :		
• Coefficient d'autodiffusion	$2{,}40 \cdot 10^{-7}$	$2{,}06 \cdot 10^{-7}$
Distance moyenne d ..... (annexe VII)	4,96 Å	5,57 Å

Soient D_0 et D_0' les facteurs de fréquence pour l'argile normale et pour l'argile traitée :

$$\frac{D_0}{D_0'} = \frac{A}{A'} \cdot \frac{\delta^2}{\delta'^2} \cdot \frac{\nu}{\nu'} \cdot \frac{\exp(\Delta S/R)}{\exp(\Delta S'/R)}$$

Étant donné que le cation diffusant est le même dans les deux argiles, et que la teneur en eau est suffisamment élevée pour permettre une hydratation complète des cations, on peut écrire :

$$\nu \simeq \nu' \qquad \text{et} \qquad \Delta S \simeq \Delta S'.$$

En admettant que la différence de capacité d'échange entre l'argile traitée et l'argile normale n'entraîne pas une différence d'anisotropie, le rapport des facteurs de fréquence devient :

$$\frac{D_0}{D'_0} = \frac{\delta^2}{\delta'^2}$$

Les valeurs expérimentales conduisent à : $0{,}8 < \frac{\delta}{\delta'} < 0{,}95$.

Le rapport des distances moyennes est : $\frac{\overline{\delta}}{\overline{\delta'}} = 0{,}89$ (annexe VII).

Étant donné les approximations utilisées et la difficulté des mesures, nous pouvons considérer que l'accord est satisfaisant. Il en résulte que la loi de distribution des distances de saut et la loi de proportionnalité des fréquences décrivent assez bien la réalité. Cependant, la comparaison avec l'expérience ne porte que sur le rapport δ/δ'. Celui-ci ne dépend pas de la façon dont la formule (6) est écrite. Nous aurions obtenu la même valeur en mettant $\omega_s \cdot \delta_s$ en facteur. En conséquence, il n'est pas possible de relier directement l'énergie d'activation mesurée à l'une ou l'autre des fréquences ω_s ou ω_{i1}.

2. — *Fréquence de vibration*

a) *Principe du calcul de la fréquence.*

Quand la fonction d'énergie potentielle du cation est connue, la fréquence de vibration ν peut être calculée. Pour cela, nous admettrons qu'au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie potentielle est donnée par une fonction de Morse :

$$U = A[1 - \exp(-\eta x)]^2 \qquad (7)$$

A : énergie nécessaire pour éloigner le cation à l'infini,
η : terme caractérisant la vitesse de variation de U,
x : écart par rapport à la position d'équilibre (la position d'équilibre est repérée par la cote CP).

La fréquence de vibration de l'oscillateur dont la fonction d'énergie potentielle est U, a pour expression (Landau et Lifchitz, 1966) :

$$\nu = \frac{\eta}{\pi}\sqrt{\frac{A}{2m}} - \frac{\eta^2 h}{4\pi^2 \cdot m}$$

m : masse du vibrateur,
h : constante de Planck.

Nous avons déterminé des fonctions d'énergie potentielle pour un certain nombre de cas (fonctions WCA_0, WCA, WCA_m du paragraphe II A). L'approximation de ces courbes par une fonction de Morse est aisée pour les cations Li^+, Na^+ et K^+, mais elle est problématique pour Rb^+ et Cs^+, car elles ne possèdent pas de minimum absolu, du fait que nous nous sommes placé dans l'approximation de sphères rigides.

Comme nous n'avons pas d'autres renseignements, nous admettrons que l'ajustement est possible pour la partie connue de ces courbes.

Les courbes d'énergie potentielle que nous possédons sont en nombre limité. Il nous sera cependant nécessaire de connaître les variations de la fréquence dues à des modifications de la teneur en eau, ou à des changements d'état d'hydratation des cations. Il nous faut donc un moyen de prévoir au moins le sens de cette variation. Cette prévision ne peut pas être basée sur le seul examen de l'énergie A, car le terme η a un poids beaucoup plus important. Du fait de la complexité du système étudié, un calcul de perturbation est difficile, aussi avons-nous adopté une méthode plus empirique. Elle consiste à déterminer la fonction $U = f(x)$ (ici x = CP — (CP) équilibre) en présence d'une perturbation et à calculer la fréquence ν_p. Une comparaison des perturbations, d'une part, des fréquences d'autre part, nous donnera des indications utiles pour prévoir les modifications des propriétés du système (ici la fréquence de vibration du cation).

b) *Étude de quelques exemples.*

Les résultats donnés dans le tableau 19 concernent le sodium. La première fonction est WFI (énergie du cation situé sur la surface FI dans le champ du réseau FI). D'autres fonctions sont obtenues en ajoutant différentes perturbations.

TABLEAU 19

Différentes fonctions d'énergie potentielle utilisées pour calculer la fréquence de vibration du cation Na^+

Perturbations	Fonctions potentielles	A kcal mole^{-1}	α 10^8 cm	ν 10^{13} s^{-1}
Réseau FS	WFI	128,5	0,365	0,397
	WFI + WFS	145,3	0,320	0,370
3 H_2O près du cation (orientation dipolaire)	WFI + WFS + WH	226,6	0,260	0,375
3 H_2O près du cation (orientation constante)	WFI + WFS + WH′	222,4	0,320	0,458
3 H_2O près du cation (1 H_2O est éloigné)	WFI + WFS + WH′	195,6	0,260	0,349
1 cation voisin sur FS	WFI + WFS + WH + Wrep	155,0	0,580	0,692

c) *Fréquences de vibration des cations monovalents et prévision de leurs variations.*

Le tableau 20 donne les fréquences correspondant aux fonctions (WFI + WFS + WH) et (WFI + WFS + WH + Wrep).

TABLEAU 20

Fréquences de vibration des cations monovalents

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Pas de cation sur FS	$0{,}732 \cdot 10^{13}$ s $^{-1}$	0,375	0,314	0,163	0,133
1 cation sur FS	1,122	0,692	0,437	0,559	0,400

Les fréquences de vibration se classent suivant l'ordre :

$$\nu Li > \nu Na > \nu K > \nu Rb > \nu Cs.$$

A partir de l'étude précédente, certaines règles peuvent être proposées pour prévoir les variations de la fréquence :

— le voisinage de deux surfaces (rôle de WFS) entraîne une diminution de ν par rapport à une surface seule ;

— la présence d'un cation voisin sur FS augmente ν par rapport au cation isolé ;

— les liaisons hydrogène doivent entraîner une augmentation de ν par rapport au cas où le cation est normalement hydraté (voir WH') ;

— la présence d'un cation qui éloigne et oriente les molécules d'eau est à l'origine d'une diminution de ν (influence de WH'').

3. — *Énergie d'activation*

Quand nous avons introduit la fréquence de saut, nous n'avons considéré qu'une seule particule en mouvement. En fait, toutes les particules du système participent à la diffusion et une description complète devrait tenir compte de toutes les molécules d'eau et de tous les cations qui se trouvent dans l'espace interlamellaire. Cela est impossible et nous devons faire certaines hypothèses simplificatrices. Comme pour l'étude de la fréquence de vibration, nous n'examinerons pas le deuxième état d'hydratation.

a) *Évaluation de* $E_\perp$.

$E_\perp$ est l'énergie qu'il faut fournir à un cation pour qu'il atteigne la cote d'échappement. Elle s'évalue simplement à partir des courbes d'énergie potentielle $U = f(CP)$. Si E_0 est l'énergie du minimum, E_0' l'énergie correspondant à la cote désirée, on a :

$$E_\perp = E_0' - E_0.$$

Les fonctions U sont les fonctions WCA et WCA_0 données au paragraphe II A. WCA correspond au cas où il y a un cation voisin sur la surface FS.

Exemple : Li^+ avec un cation sur la surface FS, passage au col :

$E_0 = -164{,}3$ kcal mole^{-1} ; $E_0'(CP = 1{,}61$ Å$) = -155{,}6$ kcal mole^{-1} ;

$$E_\perp = +9{,}3 \text{ kcal mole}^{-1}.$$

Le tableau 21 donne $E_\perp$ pour les différents cas qui nous intéressent.

Les fonctions utilisées sont les suivantes :

— Pas de cation sur la surface FS : WCA_0 figure 24 *a*.

— Un cation sur la surface FS : WCA figure 24 *b*.

TABLEAU 21

Valeurs de l'énergie $E_\perp$ *correspondant à différentes situations*

	Passage au col			Passage au sommet
	Pas de cation sur FS	1 cation sur FS présent	Cavité sur FS chargée et libre	Pas de cation sur FS
Li^+	$\simeq 0$	9,3	$\simeq 0$	2,4
Na^+	2,6	21,0	0,8	6,5
K^+	10,8	47,8	7,9	13,7
Rb^+	13,2	51,2	10,1	15,6
Cs^+	14,6	46,7	12,1	16,0

Les énergies sont exprimées en kcal $mole^{-1}$.

— Une cavité chargée et libre sur la surface FS : WCA_0 + WOHS. WOHS est l'énergie d'interaction entre un cation et la charge négative résultant d'une substitution isomorphique dans le feuillet FS (voir l'annexe VII).

Il faut remarquer que la présence d'un cation voisin sur la surface FS est à l'origine d'une grande barrière de potentiel. Dans ces conditions, le mouvement du cation n'est possible que si ce cation voisin quitte sa position. Autrement dit, il faut qu'il y ait un déplacement simultané du cation situé sur la surface FI et du cation situé sur la surface FS. Il en résulte que seuls des mécanismes par échanges cycliques sont possibles. De tels mécanismes avec des barrières de potentiel peu élevées ont été décrits pour les métaux (ZENER, 1950).

Quand le cation n'est pas hydraté dans un espace interlamellaire dont l'écartement est celui de l'état 1, $E_\perp$ a une valeur plus élevée (tabl. 22).

TABLEAU 22

Énergies $E_\perp$ *en l'absence d'eau*

Pas de cation sur FS

	Passage au col	Passage au sommet
Li^+	3,3	8,5
Na^+	5,7	11,2
K^+	11,8	15
Rb^+	13,9	15,7
Cs^+	15,1	16,1

Les énergies sont en kcal $mole^{-1}$.

La comparaison entre les valeurs obtenues à partir de la courbe U = WFI + WFS (fig. A 24, annexe VII) et les valeurs des colonnes 1 et 4 du tableau 21 montre que la diminution du nombre de molécules d'eau adsorbées entraîne une augmentation de l'énergie d'activation.

b) *Évaluation de* $E_{//}$.

α) *Rôle de l'eau.*

L'énergie $E_{//}$ sera faible si, au cours du déplacement, le cation peut conserver l'hydratation qu'il possède quand il occupe une position d'équilibre. L'importance de la contribution ΔE_e de l'eau à $E_{//}$ dépend du nombre et de la mobilité des molécules d'eau. ΔE_e doit donc diminuer au fur et à mesure que le nombre de molécules d'eau de remplissage augmente dans l'espace interlamellaire. Lors de l'étude des propriétés de l'eau adsorbée, nous avons constaté que les molécules étaient très mobiles. Nous supposerons par conséquent, que pour l'autodiffusion, leurs mouvements ne limitent pas ceux des cations, soit $\Delta E_e = 0$.

β) *Rôle du réseau.*

Le réseau contribue donc seul à l'énergie E// pour l'autodiffusion, et en partie pour l'hétérodiffusion.

$E_{//}$ est évaluée pour quatre chemins de diffusion (fig. 28).

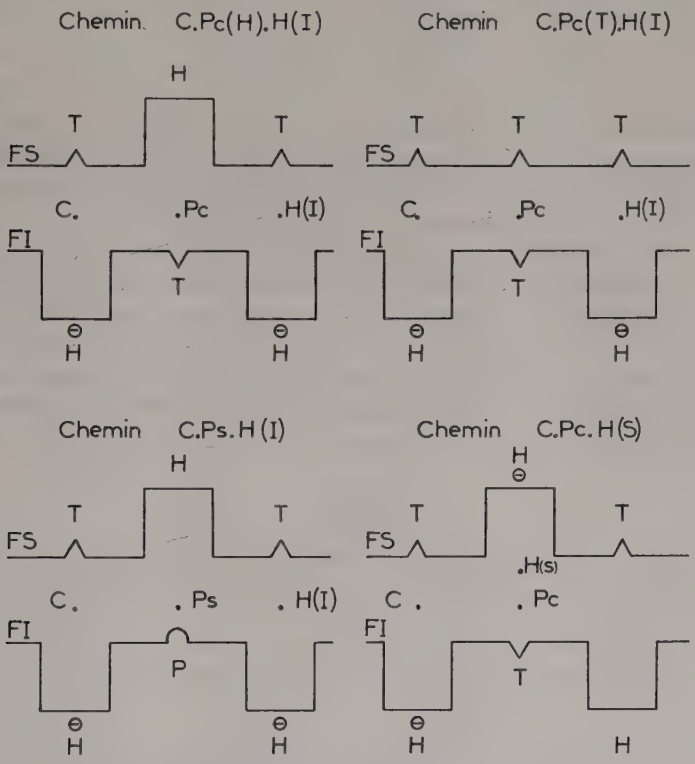


FIG. 28. — *Différents chemins possibles pour calculer* E//

— Saut S_1 : chemins $C \cdot P_c(H) \cdot H(I)$, $C \cdot P_c(T) \cdot H(I)$
chemin $C \cdot P_s \cdot H(I)$.
— Saut S_2 : chemin $C \cdot P_c \cdot H(S)$.

Les notations $P_c(H)$ et $P_c(T)$ signifient que le cation étant sur l'axe d'une cavité T

sur la surface FI, se trouve aussi sur l'axe d'une cavité H, ou d'une cavité T sur la surface FS (voir fig. 27).

Le calcul du terme $E_{//}$ est donné dans l'annexe VII.

Le tableau 23 donne les valeurs de $E_{//}$ pour tous les cations.

TABLEAU 23

Valeurs de l'énergie E// pour différents chemins de diffusion

	$C \cdot P_c(H) \cdot H(I)$	$C \cdot P_c(T) \cdot H(I)$	$C \cdot P_s \cdot H(I)$	$C \cdot P_c \cdot H(S)$
Li^+	7,2	19,0	4,4	7,5
Na^+	6,4	18,5	7,5	6,3
K^+	7,1	19,4	12,6	2,6
Rb^+	7,7	19,6	15,0	1,3
Cs^+	8,1	19,7	15,9	0,6

Les énergies sont calculées en kcal $mole^{-1}$.

c) *Conclusion du paragraphe 3.*

Nous avons vu que pour un cation sur la surface FI, la présence d'un cation voisin sur la surface FS était à l'origine d'une grande barrière de potentiel. Les cations ne peuvent donc se déplacer que par le jeu d'un mécanisme d'échanges cycliques. Les évaluations précédentes ne concernent pas un tel mécanisme puisque nous avons rapporté la variation d'énergie du système à la variation d'énergie d'un cation, étant donné que le nombre de cations qui se déplacent simultanément n'est pas connu. Il faut aussi rappeler que les énergies que nous proposons sont déduites de modèles et qu'elles résultent de différences entre des termes dont les valeurs sont élevées et voisines. En conséquence, les évaluations ne peuvent être qu'approchées.

Le tableau 23 montre que le chemin $C \cdot P(T).H(I)$ n'est pas favorable. La variation totale d'énergie $E_T + E_{//}$ correspondant aux autres chemins est donnée dans le tableau 24.

TABLEAU 24

Énergies d'activation calculées

	Mouvements sur la surface FI		Mouvement de la surface FI vers la surface FS
	Chemin $C.P_c(H) \cdot H(I)$	Chemin $C.P_s \cdot H(I)$	Chemin $C.P_c \cdot H(S)$
Li^+	7,4	6,8	7,5
Na^+	9,0	14,0	7,1
K^+	17,9	26,3	10,5
Rb^+	20,9	30,6	11,4
Cs^+	22,7	31,9	12,7

Sauf pour Li^+, le chemin passant par le sommet est certainement peu probable. Pour les chemins passant par le col, les énergies d'activation se classent dans l'ordre suivant dans le cas de l'autodiffusion :

$$E_{Li^+} < E_{Na^+} < E_{K^+} < E_{Rb^+} < E_{Cs^+}.$$

Ce classement se retrouve fréquemment au sujet des propriétés des cations alcalins. Cependant, il faut souligner que la relation entre E et le rayon ionique n'est pas particulièrement directe et simple.

La diminution du nombre de molécules d'eau entraîne une augmentation de l'énergie d'activation par $E_\perp$ et ΔE_e. Il en résulte que la teneur en eau de l'argile conditionne en partie l'énergie d'activation de la diffusion. Soulignons que $E_\perp$ est surtout influencée par l'eau d'hydratation des cations, alors que ΔE_e l'est surtout par l'eau de remplissage (elle assure l'hydratation du cation au cours de ses déplacements).

Ces conclusions sont tout à fait conformes aux résultats expérimentaux.

4. — *Les variations d'entropie d'activation*

La variation d'entropie d'activation est donnée par la formule suivante :

$$\Delta S = \frac{1}{R} \operatorname{Log} \left[\frac{D_0}{A \cdot K_p \cdot \delta^2 \cdot \nu} \right].$$

En utilisant les valeurs de R précédemment données (tabl. 13), les valeurs de A sont les suivantes (tabl. 25).

TABLEAU 25

Corrections dues à l'anisotropie

Teneur en eau %	A^{Na}_{Na}	A^{Rb}_{Na}	$A^{Na}_{Na} / A^{Rb}_{Na}$
$\simeq$ 5	5,6	3,4	1,65
$\simeq$ 10	5,6	4,2	1,33
$\simeq$ 16	5	4,2	1,2

Pour estimer A^{Rb}_{Rb}, nous avons utilisé les valeurs trouvées pour la diffusion de Na^+ dans des argiles saturées par K^+ et Cs^+. Nous avons ensuite posé que $A^{Rb}_{Rb} \simeq A^{Rb}_{Na}$, étant donné que le cation diffusant ne doit pas modifier l'anisotropie du milieu de diffusion.

On a : $\nu^{Na}_{Na} = 3{,}75 \cdot 10^{12}$ et $\nu^{Rb}_{Rb} = 1{,}63 \cdot 10^{12}$. Compte tenu de l'étude que nous avons faite, nous pouvons admettre que ces valeurs varient peu quand la teneur en eau augmente.

Enfin, étant donné que la diffusion a lieu dans le même minéral, les distances de saut pour Na^+ et Rb^+ sont les mêmes : $\delta_{Na} = \delta_{Rb}$.

Dans ces conditions, les facteurs de fréquence dépendent du terme ΔS et ont pour expression :

$$(D_0)^{Na}_{Na} = 4{,}70 \cdot 10^{-2} \exp (\Delta S^{Na}_{Na}/R)$$

$$(D_0)^{Rb}_{Rb} = 1{,}63 \cdot 10^{-2} \exp (\Delta S^{Rb}_{Rb}/R)$$

$$(K_p \simeq 1 ; \quad A^{Na}_{Na} \simeq 5 ; \quad A^{Rb}_{Rb} \simeq 4 ; \quad \delta = 5{,}10^{-8} \text{ cm}).$$

Utilisant les valeurs données dans le tableau 16, il est possible de relier la variation du signe de ΔS à la teneur en eau des argiles. La figure 29 représente cette relation.

Les limites entre les domaines sont évidemment approximatives. Étant donné le grand nombre de feuillets écartés dans l'argile saturée par Rb^+, il faut que la teneur en eau soit élevée pour que le remplissage des surfaces internes devienne important. Pour l'argile saturée par Na^+, au contraire, ce remplissage commence à de faibles teneurs ($\simeq$ 6 p. 100). Dans une argile sodique dont la teneur en eau est inférieure à 6 p. 100, et dans une argile Rb dont la teneur est inférieure à 11 p. 100, les cations se déplacent donc dans un milieu où les molécules d'eau de remplissage sont peu nombreuses et provoquent une diminution locale de l'ordre du milieu. Quand le nombre de molécules d'eau augmente, le cation peut s'hydrater convenablement pendant ses déplacements en provoquant un réarrangement des molécules, d'où une augmentation de l'ordre.

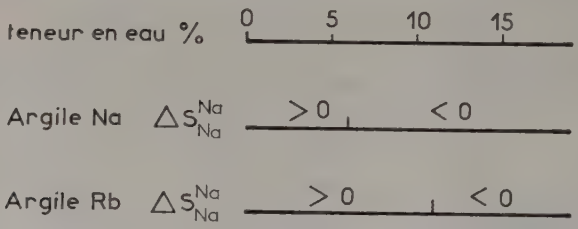


Fig. 29. — *Influence de la teneur en eau sur le signe de la variation d'entropie*

C. — Conclusion du paragraphe III

L'étude de l'autodiffusion montre que la mobilité des cations augmente dans l'ordre : $Cs^+ < Rb^+ < Na^+$ et $Ca^{++} < Na^+$.

Deux groupes de paramètres définissent le coefficient de diffusion :

Paramètres géométriques :

- A = terme qui exprime l'anisotropie du milieu de diffusion ;
- K_p = facteur dépendant des caractéristiques géométriques du réseau ;
- δ = distance de saut.

Paramètres énergétiques :

- ν = fréquence de vibration du cation au voisinage de la position d'équilibre ;
- E = énergie d'activation ;
- ΔS = variation d'entropie.

Parmi ces paramètres, trois ont surtout retenu notre attention.

La distance de saut est déterminée par la distribution des cavités hexagonales chargées. Pour la montmorillonite étudiée, sa valeur moyenne est 5 Å.

Les interactions entre le cation d'une part, le réseau et les molécules d'eau d'autre part, fixent les valeurs de la fréquence de vibration et de l'énergie d'activation. Ces deux paramètres dépendent étroitement de la composition ionique et de l'hydratation de l'argile. Les fréquences trouvées sont toujours de l'ordre de grandeur de la

fréquence de Debye pour les solides, soit 10^{13}–10^{12} s^{-1}. L'énergie d'activation est constituée de deux termes, l'un correspondant à un mouvement perpendiculaire à la surface du feuillet, l'autre à un mouvement parallèle à la surface. Sa valeur dépend beaucoup de l'hydratation de l'argile et elle diminue quand la teneur en eau augmente. Son étude révèle que le mécanisme réel de la diffusion doit être un mécanisme d'échange cyclique.

Enfin, il faut noter que l'analyse des valeurs et des variations de l'énergie d'activation conduit à des conclusions en accord avec les résultats expérimentaux, en particulier pour :

— les valeurs numériques de l'énergie d'activation ;
— le rôle des cations compensateurs ;
— l'influence des quantités d'eau fixées sur l'argile.

Ces constatations montrent donc que les approximations et les modèles utilisés d'une part et que les mécanismes proposés d'autre part représentent convenablement le phénomène d'autodiffusion dans la montmorillonite.

IV. — HÉTÉRODIFFUSION DES CATIONS COMPENSATEURS

La définition des mesures d'hétérodiffusion dépend de la composition ionique de l'argile. Considérons la diffusion d'un cation C_1 dans une argile saturée ou pouvant être saturée par des cations C_1 et C_2. Nous pouvons alors définir les trois types de mesures indiquées dans le tableau 26.

TABLEAU 26

Définition des mesures d'hétérodiffusion

Proportion de cations C_2 Pc_2	0	↗	1
Probabilité d'avoir C_2 voisin de C_1	0	↗	1
Nature du phénomène de diffusion	Autodiffusion	Hétérodiffusion à dilution finie	Hétérodiffusion à dilution infinie
Énergie d'activation	$E^{C_1}_{C_1}$	$E^{(C_1\text{-}C_2)}_{C_1}$	$E^{C_2}_{C_1}$

Les paramètres physiques déterminant les mouvements des cations C_1 sont modifiés par rapport à l'autodiffusion du fait de la présence des cations C_2. Nous examinerons ces modifications à l'occasion de l'interprétation des résultats de l'hétérodiffusion à dilution infinie.

A. — Hétérodiffusion a dilution infinie

Ces mesures concernent la diffusion du sodium et du rubidium dans des argiles saturées par les cations Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+ et Ca^{++}.

1. — *Résultats expérimentaux relatifs à la diffusion du sodium*

La figure 30 représente la variation de log (D^M_{Na}) en fonction de la teneur en eau et le tableau 27 donne les énergies d'activation correspondantes.

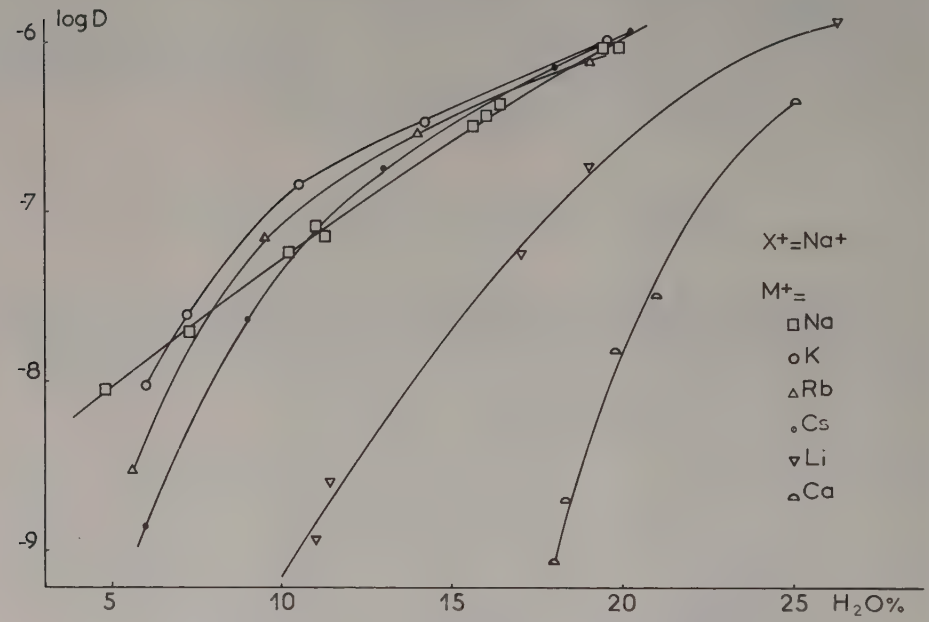


Fig. 30. — *Variation du logarithme du coefficient d'hétérodiffusion du sodium* D^M_{Na} *en fonction de la teneur en eau et de la composition ionique de l'argile*

Quelle que soit la teneur en eau, on a toujours :

$$D^{Na}_{Na} > D^{Li}_{Na} > D^{Ca}_{Na}.$$

Avec K^+, Rb^+ et Cs^+, plusieurs classements sont observés suivant l'hydratation de l'argile :

$$\text{Teneur en eau} < Q_1 : D^{Cs}_{Na} < D^{Rb}_{Na} < D^{K}_{Na} < D^{Na}_{Na} ; \quad 6 < Q_1 < 8\ \%$$
$$Q_1 < \text{Teneur en eau} < Q_2 : D^{Cs}_{Na} < D^{Rb}_{Na} < D^{Na}_{Na} < D^{K}_{Na} ; \quad 8\ \% < Q_2 < 10\ \%$$
$$Q_2 < \text{Teneur en eau} < Q_3 : D^{Cs}_{Na} < D^{Na}_{Na} < D^{Rb}_{Na} < D^{K}_{Na} ; \quad 10\ \% < Q_3 < 13\ \%$$
$$Q_3 < \text{Teneur en eau} : D^{Na}_{Na} < D^{Cs}_{Na} < D^{Rb}_{Na} < D^{K}_{Na}.$$

Les limites de Q_1, Q_2 et Q_3 correspondent aux limites obtenues pour $D_{//}$ et $D_{\perp}$.
Si le cation M^+ a une plus grande affinité pour l'eau que le sodium, le classement

des énergies d'activation E^{M}_{Na} ne dépend pas de la teneur en eau. Il est variable dans le cas contraire :

à toutes les teneurs en eau : $E^{Ca}_{Na} > E^{Li}_{Na} > E^{Na}_{Na}$
teneur en eau de 6 p. 100 : $E^{Cs}_{Na} > E^{Na}_{Na}$
teneur en eau de 10 p. 100 : $E^{Na}_{Na} = E^{K}_{Na} > E^{Rb}_{Na} > E^{Cs}_{Na}$
teneur en eau de 18 p. 100 : $E^{K}_{Na} > E^{Rb}_{Na} > E^{Cs}_{Na} > E^{Na}_{Na}$.

Pour des teneurs en eau supérieures à 10 p. 100, les énergies d'activation E^{K}_{Na}, E^{Rb}_{Na} et E^{Ca}_{Na} sont constantes.

TABLEAU 27

Énergies d'activation correspondant à l'hétérodiffusion du sodium

Cation M	Teneur en eau (%)			
	6	10	18	25
Li^+		11	4,2	
K^+		6	6	
Rb^+		4,7	4,7	
Cs^+	12	4,3	4,3	
Ca^{++}			9,2	5,5

Les énergies sont exprimées en kcal $mole^{-1}$.

2. — *Interprétation*

a) *Modifications des paramètres de la diffusion liées à l'hétérodiffusion.*

α) *Énergie d'activation.*

La fonction d'énergie potentielle d'un cation est modifiée quand il y a à proximité un autre cation qui attire et oriente une molécule d'eau. Le calcul du terme $E_{\perp}$ pour le déplacement du cation sodium conduit aux valeurs données dans le tableau 28.

TABLEAU 28

Influence de la proximité d'un cation Li^+ sur l'énergie $E_{\perp}$ relative à la diffusion de Na^+

	Cation Na^+ seul	Un cation Li^+ est voisin du cation Na^+
Passage au col	2,6 kcal $mole^{-1}$	3,8 kcal $mole^{-1}$
Passage au sommet	6,5 kcal $mole^{-1}$	8,6 kcal $mole^{-1}$

Ces valeurs correspondent au cas où il n'y a pas de cations voisins sur la surface FS.

Si un cation Na^+ est entouré de plusieurs cations Li^+, l'augmentation de $E_\perp$ est encore plus grande. Pour son importance dans l'étude de l'hétérodiffusion, cette observation doit être développée. Nous avons décrit le passage d'une molécule d'eau d'un état d'énergie à un autre (chap. 1, § IV A). Quand deux cations sont voisins, la probabilité que la molécule d'eau a d'être près de l'un ou de l'autre, dépend de l'énergie d'interaction cation-eau. Soient deux cations C_1 et C_2 dont les énergies d'interaction avec une molécule d'eau sont E_1 et E_2 (E_1 et $E_2 < 0$). La probabilité pour que la molécule se trouve près du cation C_1 est :

$$p_1 = [1 + \exp(-\Delta E/RT)]^{-1} \quad \text{avec} \quad \Delta E = E_2 - E_1$$

$|E_2| \ll |E_1|$: p_1 tend vers 1. C_1 est hydraté par trois molécules d'eau. Ce cas est aussi celui où le cation C_1 est isolé (pas de cation C_2 voisin).

$|E_2| \gg |E_1|$: p_1 tend vers 0. Il n'y a que deux molécules près de C_1. 1 molécule est toujours près de C_2.

Le cas étudié précédemment montre que la présence d'un cation $C_2(Li^+)$ à forte énergie d'hydratation à proximité du cation $C_1(Na^+)$ qui se déplace, entraîne pour celui-ci une augmentation de $E_\perp$. Il est donc possible de prévoir que $E_\perp$ d'un cation C_1 sera d'autant plus élevée que l'énergie d'hydratation de C_2 sera grande. Dans ces conditions l'inégalité suivante peut être proposée :

$$E_\perp(|E_2| < |E_1|) < E_\perp(|E_2| = |E_1|) < E_\perp(|E_2| > |E_1|).$$

De plus, il est prévisible que la contribution ΔE_e de l'eau au terme $E_{//}$ sera d'autant plus grande que l'affinité pour l'eau du cation C_2 est élevée par rapport à celle du cation C_1. Pour ΔE_e, il est donc également possible d'envisager une inégalité semblable à la précédente.

TABLEAU 29

Effet d'un cation C_2 sur l'énergie d'activation de la diffusion d'un cation C_1

C_1	C_2				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Li^+	0	—	— —	— — —	— — — —
Na^+	+	0	—	— —	— — —
K^+	+ +	+	0	—	— —
Rb^+	+ + +	+ +	+	0	—
Cs^+	+ + + +	+ + +	+ +	+	0

+ : augmentation ; — : diminution.

Nous pouvons alors prévoir le sens de variation de l'énergie d'activation pour le déplacement d'un cation C_1 voisin d'un cation C_2 (tabl. 29 où la référence correspond au cas $C_1 = C_2$).

Exemples : 1) $C_1 = Na^+$ $C_2 = Cs^+$ donc $|E_1| > |E_2|$
et $E_{Na}^{Cs} < E_{Na}^{Na}$

2) $C_1 = Na^+$ $C_2 = Li^+$ donc $|E_1| < |E_2|$
et $E_{Na}^{Li} > E_{Na}^{Na}$.

Le nombre de molécules d'eau pouvant hydrater un cation détermine donc très largement l'énergie d'activation correspondant à ses déplacements. Les variations de ce nombre de molécules peuvent avoir deux origines :

— soit une quantité d'eau adsorbée insuffisante pour permettre une hydratation complète du cation (3 molécules pour 1 cation isolé par exemple) ;

— soit la présence de cations à énergie d'hydratation élevée.

Dans ces conditions, deux règles générales peuvent être proposées pour l'hétérodiffusion. Soit un cation C dont on étudie la diffusion dans deux argiles A et B, saturées, l'une par des cations A, l'autre par des cations B.

Règle 1. $E_C^A > E_C^B$ si le nombre de molécules d'eau disponibles dans l'argile A pour hydrater le cation C est inférieur au nombre de molécules disponibles dans l'argile B. Ceci se produit en particulier quand les deux argiles ont la même teneur en eau et des taux de feuillets écartés différents.

Règle 2. Le nombre de molécules d'eau étant suffisant pour hydrater le cation C dans les deux argiles, $E_C^A < E_C^B$, si l'énergie d'hydratation du cation B est plus forte que celle du cation A. Cet effet de compétition sera d'autant plus important que la différence entre l'affinité du cation C pour l'eau et l'affinité des cations A et B sera grande.

Ces deux règles reposent donc sur le rôle essentiel joué par les interactions cation-eau. Cependant, elles ne sont valables que si les écartements des feuillets dans l'argile A et dans l'argile B sont les mêmes, c'est-à-dire si les argiles sont dans des états comparables. Ainsi, ces deux règles ne permettront-elles de comparer que des argiles qui se trouvent soit dans l'état 1, soit dans l'état 2. Si, par exemple, l'argile A est dans l'état 1 et l'argile B dans l'état 2, ces règles ne sont plus applicables.

β) *Fréquence de vibration du cation.*

Nous avons montré que la présence d'un cation qui oriente et éloigne les molécules d'eau voisines d'un cation donné, entraînait une diminution de la fréquence de vibration de ce cation. Ainsi, la proximité d'un cation Li^+ est à l'origine d'une diminution de la fréquence de vibration d'un cation Na^+ (voir § II B rôle de WH'').

Un raisonnement analogue à celui développé pour l'énergie d'activation montre que l'effet des différents cations C_2 sur ν de C_1 sera une augmentation de la fréquence si $|E_2| < |E_1|$, une diminution si $|E_2| > |E_1|$ (par rapport à la fréquence correspondant à $E_1 = E_2$). Le tableau 30 résume ces effets et donne la fréquence de C_1 modifiée par C_2.

TABLEAU 30

Effet d'un cation C_2 sur la fréquence de vibration d'un cation C_1

C_1	C_2				
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Li^+	0	+	+ +	+ + +	+ + + +
Na^+	—	0	+	+ +	+ + +
K^+	— —	—	0	+	+ +
Rb^+	— — —	— —	—	0	+
Cs^+	— — — —	— — —	— —	—	0

+ : augmentation de ν ; — : diminution de ν.

b) *Interprétation des valeurs observées de l'énergie d'activation.*

Le graphique 4 permet de trouver les teneurs en eau Q pour lesquelles le nombre de feuillets écartés des argiles Li, K, Rb et Cs est identique ou voisin de celui de l'argile sodique. Pour les hydratations inférieures à Q, dans les argiles Li, K, Rb et Cs, le nombre de molécules d'eau disponibles pour hydrater le sodium est plus faible que dans l'argile Na. C'est donc le domaine d'application de la première des règles que nous avons précédemment définies. Quand la teneur en eau est supérieure à Q, la deuxième règle s'applique, à condition, toutefois, que les argiles comparées présentent des écartements interfeuillets comparables.

α) *Argile lithique et argile calcique.*

Les deux règles conduisent à $E_{Na}^{Li} > E_{Na}^{Na}$. Quand la teneur en eau est supérieure à 10 p. 100, l'état 2 commence à apparaître à la fois pour l'argile Li et pour l'argile Na. L'étude de cet état (chap. 1, § III B) a montré que les cations Li^+ et Na^+ étaient dans des situations identiques quant à leur hydratation. C'est donc essentiellement la compétition pour l'eau qui doit déterminer le classement $E_{Na}^{Li} > E_{Na}^{Na}$. Lorsque la teneur en eau augmente, cet effet de compétition s'atténue et la différence entre E_{Na}^{Li} et E_{Na}^{Na} diminue.

Les mesures des coefficients de diffusion D_{Na}^{Ca} ont été effectuées dans les argiles calciques fortement hydratées (18 — 30 p. 100 d'eau) pour lesquelles tous les feuillets ont un écartement correspondant à l'état 2 (voir graphique 3). Le nombre de molécules d'eau est donc suffisant pour que les cations Na^+ soient hydratés et pour que la deuxième règle puisse s'appliquer. Dans ces conditions, on a : $E_{Na}^{Ca} > E_{Na}^{Na}$.

Pour la diffusion du sodium dans l'argile lithique et dans l'argile calcique, le classement des énergies d'activation est en accord avec celui des coefficients de diffusion.

β) *Argiles saturées par K^+, Rb^+ et Cs^+.*

Comparons tout d'abord la diffusion du sodium dans l'argile sodique et dans l'argile césique. Tant que la teneur en eau est inférieure à 12 p. 100, la première règle s'applique et nous avons : $E_{Na}^{Cs} > E_{Na}^{Na}$, conformément à l'expérience. Quand la teneur en eau devient supérieure à 12 p. 100, l'argile sodique évolue vers l'état 2, et ne peut être comparée à l'argile césique que pour des hydratations peu éloignées de cette valeur. Dans ces conditions, le nombre de feuillets dont l'écartement correspond à l'état 1 reste assez grand et l'application de la deuxième règle donne $E_{Na}^{Cs} < E_{Na}^{Na}$.

Pour les argiles saturées par K^+ et Rb^+, les mêmes arguments sont valables. La première règle s'applique pour des teneurs en eau inférieures à Q. Quand les teneurs sont supérieures à Q, la deuxième règle peut être utilisée avec les mêmes restrictions que pour Cs^+.

Le classement de D_{Na}^{Na} et de D_{Na}^{M} ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$) peut s'expliquer par le classement de E_{Na}^{Na} et E_{Na}^{M}. On peut alors établir le schéma donné dans la figure 31.

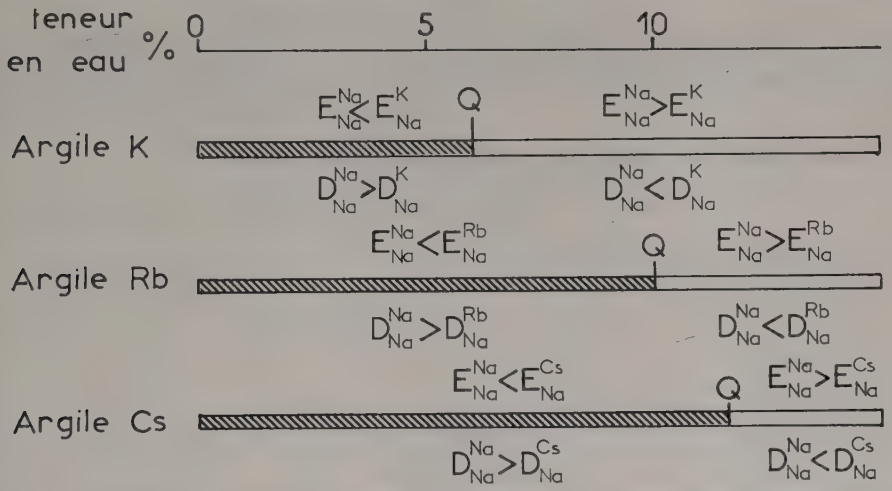


FIG. 31. — *Classements des coefficients de diffusion et des énergies d'activation pour la diffusion de Na^+ dans des argiles saturées par K^+, Rb^+ et Cs^+*

Effectuons maintenant la comparaison entre les seules argiles saturées par K^+, Rb^+ et Cs^+. Le classement des coefficients de diffusion : $D_{Na}^{Cs} < D_{Na}^{Rb} < D_{Na}^{K}$ s'explique directement pour les faibles teneurs en eau (inférieures à 6 p. 100). En effet, le taux de feuillets écartés augmente dans l'ordre $K^+ < Rb^+ < Cs^+$, et l'hydratation des cations Na^+ diminue dans l'ordre $K^+ > Rb^+ > Cs^+$. La première règle doit donc établir le classement des énergies : $E_{Na}^{Cs} > E_{Na}^{Rb} > E_{Na}^{K}$, en accord avec le classement des coefficients de diffusion.

Quand la teneur en eau est supérieure à 10 p. 100 environ, le classement observé est $E_{Na}^{Cs} < E_{Na}^{Rb} < E_{Na}^{K}$, conformément à la deuxième règle. Cependant, les coefficients de diffusion se classent dans un ordre différent : $D_{Na}^{K} > D_{Na}^{Rb} > D_{Na}^{Cs}$. Dans

ce cas, la seule considération de l'énergie d'activation n'est plus suffisante pour expliquer les observations. Il faut alors étudier le facteur de fréquence D_0.

Enfin, quand l'argile est saturée par des cations dont l'affinité pour l'eau est plus faible que celle du sodium, l'énergie d'activation, pour les mouvements de Na^+, doit être peu affectée par des variations de teneur en eau si le nombre de molécules d'eau est suffisant, car la compétition entre les cations se fait à l'avantage du sodium. Ainsi, au-dessus de 10 p. 100 d'eau, les énergies E^{M}_{Na} ($M = K^+, Rb^+, Cs^+$) sont constantes, alors que E^{Li}_{Na} varie beaucoup : 11 kcal mole^{-1} à 10 p. 100, 4,2 kcal mole^{-1} à 18 p. 100.

c) *Étude du facteur de fréquence.*

D'après le paragraphe II B, le facteur de fréquence a pour expression :

$$D_0 = A \cdot K_p \cdot \delta^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

Comparons l'argile Na et l'argile Rb (10 p. 100 d'eau) :

$$\frac{(D_0)^{Na}_{Na}}{(D_0)^{Rb}_{Na}} = \frac{A^{Na}_{Na}}{A^{Rb}_{Na}} \cdot \frac{(K_p)^{Na}_{Na}}{(K_p)^{Rb}_{Na}} \cdot \frac{[\delta^{Na}_{Na}]^2}{[\delta^{Rb}_{Na}]^2} \cdot \frac{\nu^{Na}_{Na}}{\nu^{Rb}_{Na}} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\Delta S^{Na}_{Na}}{R}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta S^{Rb}_{Na}}{R}\right)} \simeq 20$$

Étant donné qu'il s'agit de la même argile, on a :

$$(K_p)^{Na}_{Na} = (K_p)^{Rb}_{Na} \qquad \text{et} \qquad \delta^{Na}_{Na} = \delta^{Rb}_{Na}$$

Les tableaux 24 et 29 donnent :

$$\frac{\nu^{Na}_{Na}}{\nu^{Rb}_{Na}} < 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{A^{Na}_{Na}}{A^{Rb}_{Na}} = 1{,}33$$

En conséquence, il faut avoir :

$$\frac{\exp\left(\Delta S^{Na}_{Na} / R\right)}{\exp\left(\Delta S^{Rb}_{Na} / R\right)} > 1$$

Nous avons vu que :

$$\Delta S^{Na}_{Na} < 0, \qquad \text{d'où} \qquad \Delta S^{Rb}_{Na} < 0 \qquad \text{avec} \qquad |\Delta S^{Na}_{Na}| < |\Delta S^{Rb}_{Na}|$$

En comparant de la même façon $(D_0)^{Cs}_{Na}$ et $(D_0)^{Na}_{Na}$, $(D_0)^{K}_{Na}$ et $(D_0)^{Na}_{Na}$, $(D_0)^{Rb}_{Na}$ et $(D_0)^{K}_{Na}$, on trouve que :

$$\Delta S^{K}_{Na} < 0, \Delta S^{Cs}_{Na} < 0 \qquad \text{avec} \qquad |\Delta S^{K}_{Na}| < |\Delta S^{Rb}_{Na}| < |\Delta S^{Cs}_{Na}|$$

Une comparaison analogue entre $(D_0)^{Na}_{Na}$ et $(D_0)^{Li}_{Na}$ conduit à deux possibilités :

$$\Delta S^{Li}_{Na} < 0 \qquad \text{avec} \qquad |\Delta S^{Li}_{Na}| < |\Delta S^{Na}_{Na}|$$

ou

$$\Delta S^{Li}_{Na} > 0$$

Quand le sodium se déplace dans une argile saturée par le cation M^+, il provoque un réarrangement des molécules d'eau sur son passage, d'où une variation d'entropie.

Celle-ci peut être comparée à la variation d'entropie en solution résultant du remplacement du cation M^+ par le sodium.

En utilisant les valeurs des entropies absolues données par LATIMER *et al.* (1939), on trouve :

$$M^+ = Li^+ \quad \Delta S^{Li}_{Na} = + \ 9 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$
$$M^+ = K^+ \quad \Delta S^{K}_{Na} = - \ 11 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$
$$M^+ = Rb^+ \quad \Delta S^{Rb}_{Na} = - \ 15 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$
$$M^+ = Cs^+ \quad \Delta S^{Cs}_{Na} = - \ 18 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$$

Ces résultats montrent que sur les argiles, les variations d'entropie sont très certainement liées à l'eau adsorbée. De plus on peut conclure que ces variations sont positives pour le déplacement de Na^+ dans l'argile lithique.

En résumé, la variation d'entropie accompagnant la diffusion du sodium dans une argile saturée par M^+ est :

— positive avec $M^+ = Li^+$, $\Delta S^{Li}_{Na} > 0$

— négative avec $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$, $\Delta S^{M}_{Na} < 0$

et $|\Delta S^{K}_{Na}| < |\Delta S^{Rb}_{Na}| < |\Delta S^{Cs}_{Na}|$

Ces classements sont plausibles, étant donné que le déplacement de Na^+ ne peut entraîner une augmentation de l'ordre que si l'affinité des cations M^+ est plus faible que l'affinité du sodium pour l'eau.

3. — *Hétérodiffusion du rubidium*

Les résultats sont représentés par la figure 32.

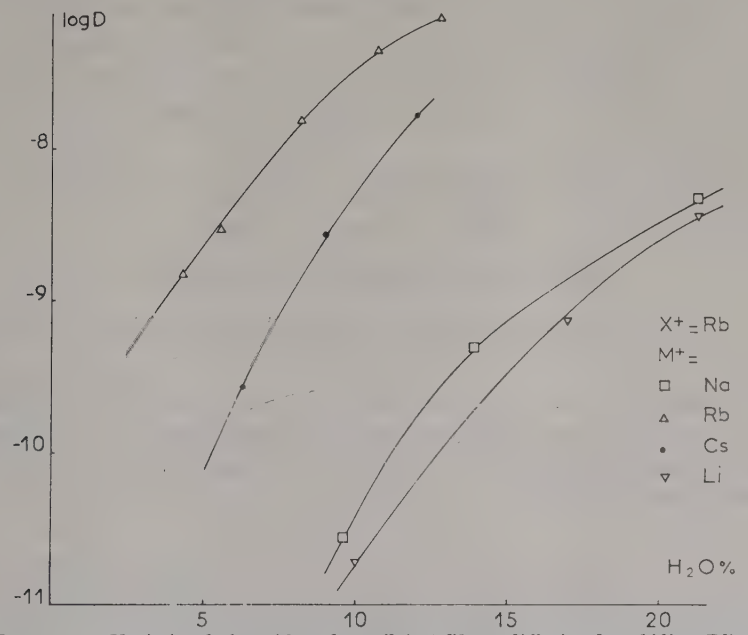


FIG. 32. — *Variation du logarithme du coefficient d'hétérodiffusion du rubidium* D^{M}_{Rb} *en fonction de la teneur en eau et de la composition ionique de l'argile*

Pour tous les états d'hydratation $D^{Rb}_{Rb} > D^{Na}_{Rb} > D^{Li}_{Rb}$ et $D^{Cs}_{Rb} > D^{Na}_{Rb} > D^{Li}_{Rb}$.

Ces deux classements peuvent s'expliquer par la deuxième règle, bien que le nombre de molécules d'eau disponibles pour hydrater Rb^+ dans les argiles sodiques et lithiques soit plus grand que dans les argiles Rb et Cs. Ceci est dû à la grande différence d'énergie d'interaction entre l'eau et Rb^+, comparée à celle qui correspond à Li^+ et Na^+.

Le classement $D^{Rb}_{Rb} > D^{Cs}_{Rb}$ est justifié aux faibles teneurs en eau, pour lesquelles on peut prévoir : $E^{Rb}_{Rb} < E^{Cs}_{Rb}$ en vertu de la première règle.

Pour les teneurs en eau élevées, l'application de la deuxième règle :

$$E^{Rb}_{Rb} > E^{Cs}_{Rb} \quad \text{conduit à} \quad \Delta S^{Cs}_{Rb} < 0 \quad \text{avec} \quad |\Delta S^{Cs}_{Rb}| > |\Delta S^{Rb}_{Rb}|$$

Cette observation et les conclusions précédentes forment ainsi un ensemble de résultats cohérents.

B. — Hétérodiffusion a dilution finie

En nous reportant au tableau 29, nous pouvons prévoir le sens de la variation de l'énergie d'activation pour la diffusion d'un cation C_1, $E^{(C_1-C_2)}_{C_1}$, quand la proportion de cation C_2 varie :

— augmentation quand $E^{C_1}_{C_1} < E^{C_2}_{C_1}$ si l'énergie d'hydratation du cation C_2 est supérieure à l'énergie d'hydratation du cation C_1;

— diminution quand $E^{C_1}_{C_1} > E^{C_2}_{C_1}$ si l'énergie d'hydratation du cation C_2 est inférieure à l'énergie d'hydratation du cation C_1.

Ces considérations résultent de l'application de la deuxième règle. Par conséquent, l'énergie d'activation $E'^{(C_1-C_2)}_{C_1}$ de l'hétérodiffusion à dilution finie est une fonction de la probabilité d'avoir un cation C_2, voisin d'un cation C_1, donc de la proportion P_{C_2} de cations C_2. Nous ferons alors l'hypothèse que $E'^{(C_1-C_2)}_{C_1}$ est une fonction linéaire de P_{C_2} :

$$E'^{(C_1-C_2)}_{C_1} = E^{C_1}_{C_1} + P_{C_2} \cdot E' \qquad (8)$$

Dans ces conditions, le coefficient de diffusion s'écrit :

$$D = D_0 \exp\left[-(E^{C_1}_{C_1} + P_{C_2} \cdot E') / RT\right]$$

et

$$\text{Log } D = \text{Log } D_0 - \frac{E^{C_1}_{C_1}}{RT} - \frac{E'}{RT} \cdot P_{C_2}. \qquad (9)$$

Si l'hypothèse est exacte, log D doit être une fonction linéaire de P_{C_2}. Remarquons que cette relation suppose que D_0 soit indépendant de P_{C_2}, ce qui est approximatif évidemment (toutefois la forme de la relation n'est pas modifiée si le terme ΔS est une fonction linéaire de P_{C_2}).

1. — *Diffusion de Rb^+ dans les argiles biioniques* (Na-Rb)

$C_1 = Rb^+$, $C_2 = Na^+$. Quand la teneur en sodium augmente, l'énergie d'activation doit augmenter, et le coefficient doit donc diminuer. C'est ce qui est observé.

On a : $P_{C_2} = \frac{\text{nombre de cations } Na^+}{\text{nombre total de cations}}$; $P_{C_1} = P_{Rb} = 1 - P_{C_2}$

La figure 33 représente log D (Rb) = $f(P_{Rb})$. La relation est vérifiée pour les teneurs en rubidium supérieures à 30 p. 100. Quand la proportion de sodium devient importante, il se peut que le terme E' change de valeur, ou que la relation linéaire (8) ne soit plus applicable.

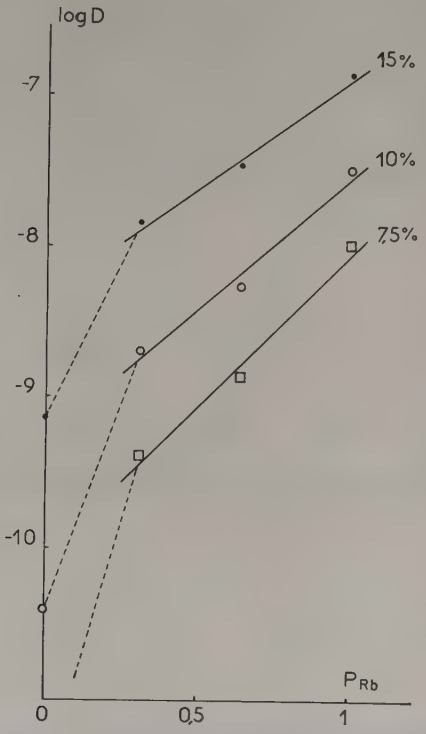


FIG. 33. — *Variation du logarithme du coefficient de diffusion du rubidium dans une argile biionique* (Na-Rb) *en fonction de la proportion de rubidium pour différentes teneurs en eau*

2. — *Diffusion dans les argiles biioniques* (Na-Ca)

Les résultats expérimentaux sont donnés dans les figures 34 et 35.

a) *Diffusion du sodium* $C_1 = Na^+$; $C_2 = Ca^{++}$.

Deux effets conditionnent la diffusion :

— un effet de compétition pour l'eau (deuxième règle). Cet effet, qui est une augmentation de l'énergie d'activation, dépend de la proportion de calcium et son importance doit diminuer quand la teneur en eau augmente. Il existe à toutes les teneurs en eau.

— un effet de changement de phase : quand la proportion de calcium devient supérieure à 33 p. 100 de la capacité d'échange, l'espace apparent d_{001} augmente et passe de 12,4 Å à 15,5 Å (GLAESER, 1953). Cette variation est assez brutale :

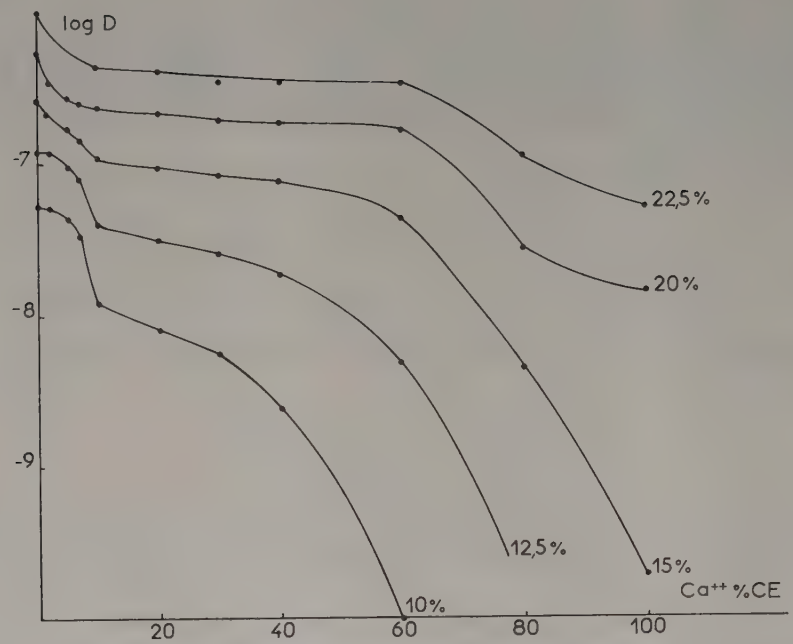


FIG. 34. — *Variation du logarithme du coefficient de diffusion du sodium dans une argile biionique* (Na-Ca) *en fonction de la saturation en calcium pour différentes teneurs en eau*

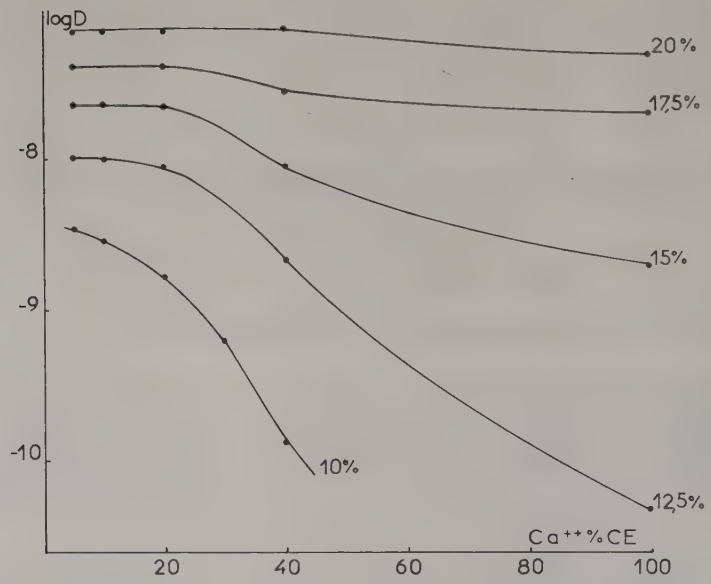


FIG. 35. — *Variation du logarithme du coefficient de diffusion du calcium dans une argile biionique* (Na-Ca) *en fonction de la saturation en calcium pour différentes teneurs en eau*

elle intervient dans un domaine de variation de la teneur en calcium peu étendu. Elle se superpose à l'effet précédent en modifiant la diffusion de la façon suivante. Dans une argile sodique contenant 10 p. 100 d'eau tous les feuillets écartés sont caractérisés par un espacement d_{001} de 12,4 Å, et les cations sodium ont une hydratation correspondant à l'état 1. Cela est encore vrai quand l'argile contient moins de 33 p. 100 de calcium, à la même teneur en eau. Avec une proportion de calcium supérieure à 33 p. 100, et toujours pour la même teneur en eau, les feuillets ont un écartement plus grand (d_{001} = 15,5 Å) qui est celui de l'état 2. Dans ces conditions, les cations Na^+ se trouvent dans un espace interlamellaire du type état 2 avec une hydratation du type état 1 du fait de la faible quantité d'eau, et l'énergie d'activation est alors modifiée. Ainsi, pour un cation sodium entouré par trois molécules d'eau, $E_\perp$ est de 2,6 kcal mole^{-1} si l'espacement est d_{001} = 12,4 Å ; quand d_{001} est égal à 15,5 Å, $E_\perp$ est de 6,2 kcal mole^{-1}. Cet effet diminue quand la teneur en eau augmente, car l'hydratation du sodium augmente aussi.

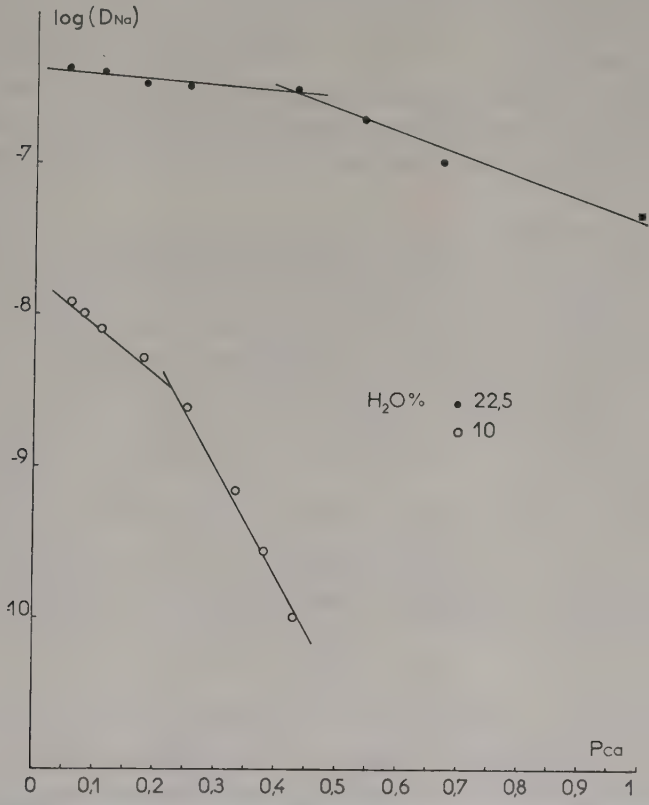


FIG. 36. — *Variation du logarithme du coefficient de diffusion du sodium dans une argile biionique* (Na-Ca) *en fonction de la proportion d'ions* Ca^{++}

La figure 36 représente log (D_{Na}) = $f(P_{Ca})$, où P_{Ca} est la proportion de cations Ca^{++}. Il apparaît que la relation (9) est approximativement vérifiée, sauf pour les valeurs de P_{Ca} inférieures à 0,05. Cette limite correspond à une modification de la loi de variation de log (D_{Na}) en fonction du pourcentage de la capacité d'échange

saturée par le calcium (voir fig. 35). Quand P_{Ca} est supérieure à 0,05, deux domaines peuvent être définis. Pour 10 p. 100 d'eau, la transition entre ces domaines se produit à une teneur en calcium qui représente 37 p. 100 de la capacité d'échange, donc à une teneur voisine de celle qui caractérise le changement de phase (33 p. 100). Celui-ci peut alors expliquer la variation de la pente des droites, car l'énergie d'activation augmente quand *d*001 passe de 12,4 Å à 15,5 Å. Pour une teneur en eau de 22,5 p. 100, les pentes des domaines sont plus faibles qu'à 10 p. 100. Ceci est conforme à la prévision précédente concernant la diminution de l'effet de Ca^{++} quand la teneur en eau augmente (E′ 10 p. 100 > E′ 20 p. 100). La séparation des deux domaines est beaucoup moins nette, et elle apparaît pour une valeur de P_{Ca} de l'ordre de 0,43. Étant donné qu'il n'y a plus lieu de parler de changement de phase, il faut alors supposer qu'à partir du moment où le nombre de cations Na^+ devient égal ou inférieur au nombre de cations Ca^{++}, la relation $E = f(P_{Ca})$ est modifiée (par E′). Ceci existe certainement à 10 p. 100, mais est masqué par la forte variation de l'énergie d'activation.

b) *Diffusion du calcium* $C_1 = Ca^{++}$; $C_2 = Na^+$.

Conformément aux tableaux 26 et 29, l'énergie d'activation doit diminuer quand la teneur en sodium augmente, entraînant une augmentation du coefficient de diffusion.

Le graphique 37 représente log $D_{Ca} = f(P_{Na})$ où P_{Na} est la proportion d'ions Na^+.

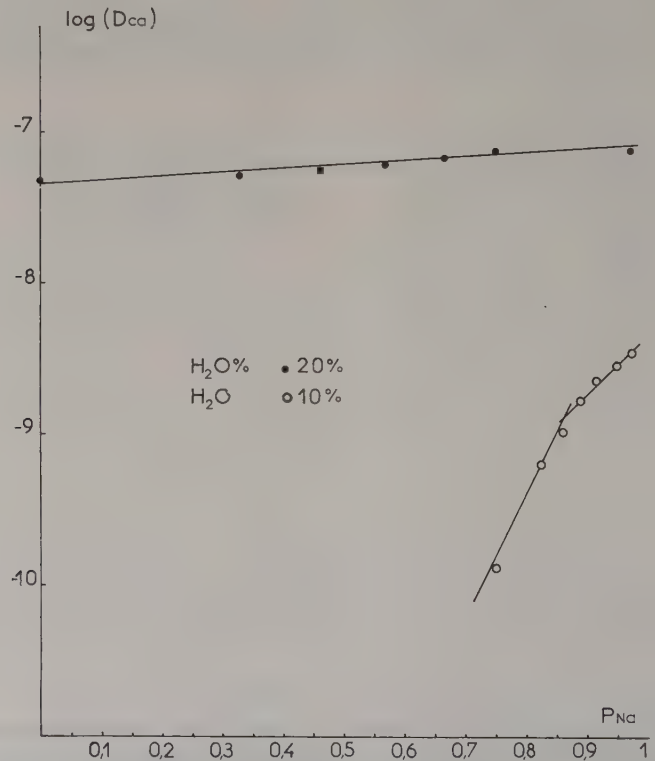


Fig. 37. — *Variation du logarithme du coefficient de diffusion du calcium dans une argile bionique* (Na-Ca) *en fonction de la proportion d'ions* Na^+

La relation (9) est également vérifiée mais deux différences s'observent par rapport au cas précédent :

— un seul domaine apparaît à 20 p. 100 d'eau,

— la pente des droites est positive. Ceci s'écrit $E_{Ca} = E - P_{Na}E'$ et traduit une diminution de l'énergie d'activation quand la teneur en sodium augmente, ce qui confirme nos prévisions. Cet effet est d'autant moins marqué qu'il y a plus d'eau.

Pour 10 p. 100 d'eau, la séparation des domaines correspond à une quantité de calcium représentant 25 p. 100 de la capacité d'échange. Là encore, l'existence du changement de phase peut expliquer cette observation. De plus, on constate que l'effet dépressif du sodium sur E_{Ca} est moins important quand la teneur en sodium est grande.

L'influence particulière du sodium sur la diffusion du calcium peut aider à comprendre certaines observations relatives à l'altération des micas. En effet, la présence de petites quantités de sodium entraîne une augmentation de l'extraction du potassium par le calcium (MAMY, 1970), ce qui s'explique très bien à la lumière des résultats précédemment exposés.

V. — CONCLUSION

Utilisant un modèle constitué par un cation et trois molécules d'eau, nous avons étudié les propriétés liées aux mouvements de ce cation, dont les principales sont la fréquence de vibration et l'énergie d'activation. L'introduction de perturbations dans ce modèle nous a permis de mettre en évidence les effets sur la diffusion du nombre de molécules d'eau adsorbées, de la position de ces molécules et de la composition de l'argile. Ces renseignements joints à la connaissance des caractéristiques de l'hydratation nous ont permis à la fois d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus et de proposer un mécanisme relatif aux mouvements des cations compensateurs.

Les principaux résultats exposés au cours de cette étude peuvent être résumés de la façon suivante.

Les mesures d'autodiffusion se rapportent au déplacement d'un cation M^+ dans une argile saturée par des cations M^+. Elles montrent que la mobilité cationique se classe dans l'ordre :

$$Cs^+ < Rb^+ < Na^+$$

Elle augmente quand la teneur en eau de l'argile augmente.

Les coefficients d'hétérodiffusion concernent le déplacement d'un cation X^+ dans une argile saturée par les cations M^+. Ils suivent le même type de loi de variation en fonction de l'hydratation. Ils permettent de mettre en évidence les effets de compétition entre cations : un cation diffuse d'autant moins que son affinité pour l'eau est faible par rapport à celle des autres cations du milieu. Ce point est particulièrement bien illustré par la diffusion du sodium dans des argiles lithiques ou calciques pour lesquelles :

$$D_{Na}^{Na} > D_{Na}^{Li} > D_{Na}^{Ca} \quad \text{et} \quad E_{Na}^{Na} < E_{Na}^{Li} < E_{Na}^{Ca}$$

De plus, le déplacement d'un cation dans une argile saturée par des cations qui s'hydratent moins fortement, entraîne une augmentation locale de l'ordre des molécules d'eau. Il y a diminution de l'ordre dans le cas contraire. Ainsi :

$$\Delta S_{Na}^{Cs} < 0 \qquad \text{et} \qquad \Delta S_{Na}^{Li} > 0$$

L'hétérodiffusion à dilution finie est le déplacement d'un cation X^+ dans une argile saturée par des cations M^+ et X^+. L'ensemble des résultats peut s'expliquer sur la base de l'hydratation compétitive des cations (deuxième règle). Les observations les plus importantes concernent les argiles biioniques (Na-Ca), où le calcium diminue la mobilité du sodium, et le sodium augmente la mobilité du calcium.

D'une façon générale, tous les mouvements ioniques étudiés sont déterminés par les interactions entre les cations et les molécules d'eau qui interviennent de deux façons. Elles conditionnent l'écartement des feuillets et contribuent ainsi à augmenter l'espace disponible pour le déplacement des cations. Elles fixent en grande partie les paramètres du coefficient de diffusion, comme la fréquence de vibration, la variation d'entropie et l'énergie d'activation. L'analyse des valeurs de cette énergie montre que les déplacements des cations se font probablement par un mécanisme d'échanges cycliques.

Enfin, il faut souligner l'intérêt des mesures d'hétérodiffusion qui révèlent un aspect complexe des propriétés des argiles biioniques. Il apparaît que la mobilité d'un cation donné peut varier d'une façon considérable suivant la saturation ionique de la montmorillonite. Certains cations, par leur effet sur les propriétés de l'eau, peuvent l'accroître ou la diminuer. Ces résultats sont très importants. Ils contribuent, non seulement à fournir des explications sur la diffusion, mais ils font aussi entrevoir des mécanismes susceptibles d'intervenir dans l'altération des minéraux et les phénomènes de membranes minérales ou biologiques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail n'a pas la prétention d'avoir décrit d'une façon complète l'ensemble des propriétés de la montmorillonite. Nous avons cherché à montrer comment une analyse parfois très simple pouvait apporter un certain nombre d'explications relatives aux phénomènes physico-chimiques dont l'argile est le siège.

Étant donné qu'il est impossible de décrire totalement une argile hydratée ou tout autre système complexe, l'étape déterminante de l'étude est la définition de modèles. Il ne faut pas considérer cette attitude comme une démission devant les difficultés rencontrées, mais bien comme le seul moyen d'apporter des éléments de solution aux problèmes posés. Un modèle doit contenir les paramètres essentiels qui définissent le système, et doit les faire apparaître de la façon la plus claire et la plus précise possible. Il peut être introduit de deux manières différentes selon la nature et le nombre d'informations utilisables. Ainsi sera-t-il, soit une description simplifiée et idéalisée permettant l'application commode de théories physiques existantes, soit une description d'un état moyen obtenu en tenant compte de la superposition dans l'espace de plusieurs propriétés localisées. Il faut ajouter que la définition d'un modèle gagne à être accompagnée, au moins dans un premier temps, de la recherche des aspects les plus simples du problème traité.

La validité des modèles et des approximations qui les accompagnent peut être appréciée à la fois par le degré de généralité des interprétations qui s'en déduisent et par les comparaisons entre les propriétés de l'argile qu'ils permettent de prévoir et les résultats expérimentaux. Au cours de ce travail, nous avons eu de multiples occasions de souligner le rôle des modèles choisis et nous pouvons constater qu'il nous ont permis de proposer un ensemble d'explications cohérentes tant pour les phénomènes d'hydratation de la montmorillonite que pour les mouvements des cations compensateurs. L'accord fréquemment signalé entre les valeurs calculées pour certains paramètres (énergies d'activation par exemple) et les valeurs mesurées, entre les classements prévus des propriétés du minéral et les classements observés, nous montrent que les descriptions proposées représentent convenablement les phénomènes étudiés.

Qu'il s'agisse de son aspect évolutif ou de son aspect quantitatif, l'hydratation de la montmorillonite dépend étroitement de la présence et de la nature des cations compensateurs. Le problème général de l'adsorption peut être envisagé en étendant ces considérations à d'autres adsorbants, tels que les phyllites à charges tétraédriques, les micas et leurs produits d'altération, les divers composés minéraux et organiques des sols, et à d'autres adsorbats comme les corps organiques. L'étude des mécanismes de l'hydratation nous a conduit, en outre, à analyser les origines de la cohésion entre les feuillets et à définir les facteurs essentiels de sa permanence ou de sa disparition. Il s'agit là d'éléments particulièrement importants pour l'étude du gonflement et de la dispersion, dont l'extension aux relations interparticulaires doit conduire à un ensemble de connaissances primordiales pour comprendre, décrire et éventuellement modifier les propriétés mécaniques des sols.

Les études de diffusion ont nécessité l'analyse détaillée des contraintes énergétiques et stériques imposées par le réseau aux mouvements des cations compensateurs. Elles ont mis en évidence le rôle absolument déterminant des interactions entre les cations et les molécules d'eau, conduisant ainsi à la notion d'hydratation compétitive, base de l'interprétation d'un grand nombre de résultats expérimentaux.

L'examen des mouvements des ions dévoile la nature et les modalités des mécanismes élémentaires de l'échange d'ions, en montrant comment s'effectue le passage entre les positions d'équilibre sur la surface du minéral et les positions transitoires dans la phase solvatante. Ces dernières peuvent d'ailleurs devenir elles-mêmes des positions d'équilibre quand l'argile contient des sels libres. Il est alors possible d'envisager l'extension de ces notions aux problèmes relatifs aux sélectivités d'adsorption.

De plus, nos conclusions dépassent largement le cadre de l'étude des mouvements ioniques sur la surface des feuillets de montmorillonite, car les mécanismes qui ont été décrits ont une portée beaucoup plus générale, soit par leurs caractéristiques propres, soit par les facteurs qu'ils font intervenir. Les connaissances acquises permettent de jeter quelques lumières sur le fonctionnement des échangeurs d'ions pris dans le sens le plus général, révélant ainsi de nombreuses applications. En pédologie où les phénomènes d'altération par échange représentent un ensemble de problèmes incomplètement résolus ; dans le domaine de la nutrition minérale des plantes où les transferts d'ions vers la racine et dans le voisinage immédiat de celle-ci sont très mal connus; en biophysique où certains phénomènes relatifs aux membranes attendent encore de recevoir des descriptions plus complètes. Il faut évidemment souligner les limites de telles extensions, en particulier aux systèmes biologiques, en

insistant sur la nécessité de pouvoir définir des éléments analogues à ceux définis pour la montmorillonite : la surface, les charges électriques, les valeurs et les variations du champ électrique sur la surface. Des applications aussi nombreuses sont possibles car la montmorillonite peut être considérée comme un modèle pour l'analyse de certains aspects des mécanismes physico-chimiques relatifs aux mouvements ioniques.

Reçu pour publication en mai 1972.

SUMMARY

HYDRATION OF MONTMORILLONITE AND DIFFUSION OF EXCHANGEABLE CATIONS

II. — DIFFUSION OF EXCHANGEABLE CATIONS IN MONTMORILLONITE

The measure of the diffusion coefficients is used to study the mobility of the exchangeable cations. Since the water content of the clays used does not exceed 30 p. 100, the measures are performed with pellets made of clay powder. The diffusion coefficients are determined by a numerical method of adjustement from the distribution curves of radioactive tracers.

The experimental results concern three types of measurements :

— Autodiffusion : diffusion of a cation M in a clay saturated by cations M. These measurements show that the cationic mobility increases in the following order : $Cs^+ < Rb^+ < Na^+$. It also increases as the water content of the clay is raised.

— Heterodiffusion at infinite dilution : diffusion of a cation X in a clay saturated by cations M. The measured coefficients are those of sodium in Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+ and Ca^{++} clays, and of rubidium in Li^+, Na^+, K^+ and Cs^+ clays. They are also an increasing function of the water content of the mineral. These coefficients show that the hydration energy of the diffusing cation is an important parameter.

— Heterodiffusion at finite dilution : diffusion of a cation X in a biionic clay saturated by cations X and M. These measurements concern essentially the diffusion of sodium and calcium in (Na-Ca) clays. The main result is : the diffusion coefficient of Na^+ decreases as the calcium content increases, and on the contrary, the diffusion of calcium is rising at the same time as the sodium content.

All these results are interpreted with the aid of the theory of rate processes taking into account the different interaction energies which can be defined in the interlamellar space.

ZUSAMMENFASSUNG

HYDRIERUNG DES MONTMORILLONIT-TONS UND DIFFUSION DER KOMPENSATIONSKATIONE

II. — UNTERSUCHUNG DER DIFFUSION DER KOMPENSANIONS-KATIONE IN DEN MONTMORILLONITE

Die Untersuchung der Beweglichkeit der KompensationsKations beruht auf der Messung der Diffusionskoeffizienten (Faktoren) in zussammengepressten Tonpulvern. Die Koeffizienten werden auf Grund von Verteilungskurven eines Radioaktiven Spurenelements durch eine numerische Anpassungsmethode bestimmt.

Die Versuchsergebnisse betreffen drei Arten von Messungen.

— Antodiffusionsmessungen : Sie zeigen dass die kationischen Beweglichkeiten in folgender Reihenfolge geordnet werden : Cs^+ Rb^+ Na^+. Je hydrierter der Ton, desto höher sind die Beweglichkeiten.

— Heterodiffusionsmessungen mit unendlicher Verdilnnung : Die gemessenen Koeffizienten beziehen sich auf Natron in gesättigtem Ton durch Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+ and Ca^{++}, und auf die Diffusion von Rubidium in von Li^+, Na^+, K^+, Cs^+ gesättigtem Ton. Sie sind ebenfalls eine ansteigende Funktion des Wassergehaltes der Erde und zeigen folgende Tatsache : Ein Kation diffundiert desto weniger als er weniger hydrophil ist im Vergleich mit den anderen Kationen im Medium.

— Heterodiffusionsmessungen : Es handelt sich um die Diffusion von Natrium und Calcium in bi-ionischen Ton, der uns zu diesen Messungen diente. Es wurde klar dass der Diffusionskoeffizient des Natriums dann sinkt wenn der Ca^{++} Gehalt steigt und, umgekehrt, der Diffusionskoeffizient des Calciums umso höher ist der Na^+ Gehalt grösser ist.

Die Deutung dieser Messgungen wurde unter Anwendung der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt.

РЕЗЮМЕ

Гидратация монтмориллонита и диффузия катионов-компенсаторов. II — Изучение диффузии катионов-компенсаторов в монтмориллоните.

Р. КАЛЬВЭ.

Изучение подвижности катионов-компенсаторов основано на измерении коэффициентов их диффузии в прессованных порошках из глины. Коэффициенты определяются исходя из кривых распределения радиоактивной метки, методом числового урегулирования.

Результаты экспериментов относятся к трем типам измерений :

— Измерения автодиффузии. Они показывают что подвижность катионов располагается в следующем порядке : $Cs^+ < Rb^+ < Na^+$. Чем сильнее гидратация глины, тем более подвижны катионы.

— Измерения бесконечно разбавляемой гетеродиффузии. Измерены коэффициенты диффузии натрия в глинах насыщенных Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и Ca^{++}, и рубидия в глинах насыщенных Li^+, Na^+, K^+ и Cs^+. Они являются также возрастающей функцией содержания влаги в минерале, и выявляют следующий факт : катион диффундирует тем слабее, чем меньше его сродство с влагой по сравнению с другими катионами среды.

— Измерение гетеродиффузии. Диффузия натрия и кальция в двухионных глинах являлась главным предметом этого измерения. Оно показывает что коэффициент диффузии натрия уменьшается по мере увеличения содержания Ca^{++} и что, наоборот, коэффициент диффузии кальция увеличивается по мере увеличения содержания Na^+.

Приводится общая интерпретация проведенных измерений, при помощи теории абсолютных скоростей реакций.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adda Y., Philibert J., 1966. *La diffusion dans les solides.* 1268 p., Presses Universitaires de France.

Anderson D. M., 1966. Phase composition of frozen montmorillonite-water mixtures from heat capacities measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30**, 670-675.

BADER R. F. W., 1960. The use of the Hellmann-Feynman theorem to calculate molecular energies. *Can. J. Chem.*, **38**, 2117-2127.

BADER R. F. W., JONES G. A., 1961. The Hellmann-Feynman theorem and chemical binding. *Can. J. Chem.*, **39**, 1253-1265.

BADER R. F. W., 1962. On the evaluation of certain two- and three-center molecular integrals occuring in electrostatic calculations. *Can. J. Chem.*, **40**, 2140-2145.

BADER R. F. W., JONES G. A., 1963. The electron density distributions in hybride molecules. I. The water molecule. *Can. J. Chem.*, **41**, 586-606.

BARNETT M. P., COULSON C. A., 1951. The evaluation of integrals occuring in the theory of molecular structure. Part I and II. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **243** A, 221-249.

BARSHAD I., 1952. Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, **16**, 176-182.

BASOLO F., PEARSON R. G., 1960. *Mechanisms of inorganic reactions.* 462 p., John Wiley and Sons, New York.

BOTTCHER C. J. F., 1952. *Theory of electric polarization*, 492 p., Elsevier, Amsterdam.

BUCKINGHAM A. D., 1957. A theory of ion solvent interaction. *Disc. Farad. Soc.*, **24**, 151-157.

BURNELLE L., COULSON C. A., 1957. Bond dipole moments in water and ammonia. *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 403-405.

CALVET R., 1967. La diffusion dans les systèmes argile-eau. II. - Diffusion des cations. *Ann. agron.*, **18** (4), 429-444.

CALVET R., CHAUSSIDON J., 1967. Autodiffusion des ions Na^+ dans la montmorillonite aux faibles états d'hydratation. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, **19** (1), 91-99.

CALVET R., 1969. Autodiffusion des ions adsorbés sur la montmorillonite. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **268**, 2541-2543.

CALVET R., CHAUSSIDON J., 1969. Diffusion des cations compensateurs dans la montmorillonite aux faibles hydratations. *Proc. Internation Clay Conf.*, **1**, 635-647.

CALVET R., PROST R., 1971. Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays and clay Minerals*, **19**, 175-186.

CHAUSSIDON J., 1963. Évolution des caractéristiques chimiques et cristallographiques de montmorillonites biioniques K-Ca, au cours d'alternances répétées d'humectation-dessiccation. *Proc. Internation. Clay Conf.*, Stockholm, 195-201.

CLEMENTI E., RAIMONDI D. L., 1963. Atomic screening constants from SCF functions. *J. Chem. Phys.*, **38** (11), 2686-2689.

CRANK J., 1964. *The mathematics of diffusion.* 345 p., Clarendon Press, Oxford.

EISENBERG D., KAUZMANN W., 1969. *The structure and properties of water.* 296 p., Clarendon Press, Oxford.

GLAESER R., 1953. *Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables.* 68 p., Thèse Fac. Sci. Paris.

GONCHAROV V. V., ROMANOVA I. I., SAMOILOV O. J. A., YASHKICHEV V. I., 1967. Quantitative characteristics of the near hydration of some ions in weak aqueous solutions. I. - Self diffusion activation energy. *Zh. Strukt. Khim.*, **8** (4), 613-617.

HAGGIS G. H., HASTED J. B., BUCHANAN T. J., 1952. The dielectric properties of water in solutions. *J. Chem. Phys.*, **20** (9), 1452-1465.

HARRIS F. E., O'KONSKI C. T., 1957. Dielectric properties of aqueous ionic solutions at microwave frequencies. *J. Phys. Chem.*, **61**, 310-319.

HINDMAN J. C., 1962. Nuclear magnetic resonance effects in aqueous solutions of 1-1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, **36** (4), 1000-1015.

HOEKSTRA P., 1965. Conductance of frozen bentonite suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **21**, 519-521.

HURLEY A. C., 1954 *a*. The electrostatic calculation of molecular energies. I. - Methods of calculating molecular energies. *Proc. Roy. Soc.*, **226** A, 170-178.

HURLEY A. C., 1954 *b*. The electrostatic calculation of molecular energies. II. - Approximate wave functions and the electrostatic method. *Proc. Roy. Soc.*, **226** A, 179-192.

HURLEY A. C., 1954 *c*. The electrostatic calculation of molecular energies. III. - The binding energies of saturated molecules. *Proc. Roy. Soc.*, **226** A, 193-205.

HURLEY A. C., 1956. The electrostatic calculation of molecular energies. IV. - Optimum paried-electron orbitals and the electrostatic method. *Proc. Roy. Soc.*, **235** A, 224-234.

LAI T. M., MORTLAND M. M., 1968. Cationic diffusion in clay minerals : I. - Homogeneous and heterogeneous systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32** (1), 56-61.

LANDAU L., LIFCHITZ E., 1966. *Mécanique quantique.* 718 p. Éditions MIR, Moscou.

LATIMER W. M., PITZER K. S., SLANSKY C. M., 1939. The free energy of hydration of gaseous ions and absolute potential of the normal calomel electrode. *J. Chem. Phys.*, **7**, 108-111.

LEVINE H. S., MAC CALLUM C. J., 1960. Grain boundary and lattice diffusion in polycrystalline bodies. *J. applied Phys.*, **31** (3), 595-599.

LOWDIN P. O., 1953. Study of atomic self-consistent fields. I. - Calculation of slater functions. *Phys. Rev.*, **90** (1), 120-125.

MACKENZIE R. C., 1950. Some notes on the hydration of montmorillonite. *Clay mineral. Bull.*, **1**, 115-119.

Mc CALL D. W., DOUGLAS D. C., 1965. The effect of ions on the self diffusion of water I. - Concentration dependance. *J. Phys. Chem.*, **69** (6), 2001-2011.

MAMY J., 1968. *Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film d'eau.* 113 p., Thèse Fac. Sci. Paris.

MAMY J., 1970. Extraction of interlayer K from phlogopite. Specific effects of cations. Roles of Na and H concentrations in extraction solutions. *Clays and clay Minerals*, **18**, 157-163.

MARGENAU H., MYERS V. W., 1944. The forces between water molecules and the second virial coefficient of water. *Phys. Rev.*, **66** (11), 307-315.

MERING J., BRINDLEY G. W., 1967. X-ray diffraction band profiles of montmorillonite. Influence of hydration and of the exchangeable cations. *Clays and clay Minerals*, **27**, 51-62.

MULLIKEN R. S., RIEKE C. A., ORLOFF D., ORLOFF H., 1949. Formules and numerical tables for overlap integrals. *J. Chem. Phys.*, **17** (12), 1248-1267.

MULLIKEN R. S., 1955 *a*. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *J. Chem. Phys.*, **23** (10), 1833-1840.

MULLIKEN R. S., 1955 *b*. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. - Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *J. Chem. Phys.*, **23** (10), 1841-1846.

MURRMANN R. P., HOEKSTRA P., BIALKOWSKI R. C., 1968. Self diffusion of sodium ions in frozen wyoming bentonite-water paste. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32** (4), 501-506.

MUSULIN B., 1956. Molecular screening constants. *J. Chem. Phys.*, **25** (5), 801-803.

NORRISH K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Disc. Farad. Soc.*, **18**, 120-134.

OBERLIN A., MERING J., 1962. Observations en microscopie et microdiffraction électroniques sur la montmorillonite Na. *J. Microscopie*, **1**, 107-120.

PAULING L., 1960. *The nature of the chemical bond.* 644 p., Cornell Univ. Press, New York.

PEZERAT H., MERING J., 1967. Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonites. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **265**, 529-532.

PHILLIPS R. E., 1969. Test of constancy of self diffusion coefficients. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33** (2), 322-324.

POPLE J. A., 1950. The molecular orbital theory of chemical valency. V. - The structure of water and similar molecules. *Proc. Roy. Soc.*, **202** A, 323-336.

POPLE J. A., SANTRY D. P., SEGAL G. A., 1965. Approximate self consistent molecular orbital theory. I. - Invariant procedures. *J. Chem. Phys.*, **43** (10), S 129-S 135.

PULLMAN B., PULLMAN A., 1952. *Les théories électroniques de la chimie organique.* 665 p., Masson, Paris.

ROOTHAAN C. C. J., 1951. A study of two center integrals useful in calculations on molecular structure. *J. Chem. Phys.*, **19** (12), 1445-1458.

SALEM L., 1966. Forces intermoléculaires à long rayon d'action. *Colloque C. N. R. S.*, septembre 1965, Bordeaux, 79-87.

SAMOILOV O. J. A., MALENKOV G. G., 1967. Quantitative characteristics of the near hydration of some ions in weak aqueous solutions. II. - Change in the orientation of water molecules near ions. *Zh. Strukt Khim*, **8** (4), 618-621.

SHAINBERG I., KEMPER W. D., 1966 *a*. Conductance of adsorbed alkali cations in aqueous and alcoholic bentonite pastes. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **30** (6), 700-706.

SPOSITO G., 1955. On the general theory of the clay water interaction. *University microfilms*, inc. Michigan.

VESSEREAU A., 1948. *Méthodes statistiques en biologie et en agronomie.* Tome II, 377 p., J.-B. Bailieu et fils.

ZENER C., 1950. Ring diffusion in metals. *Acta Cryst.*, **3**, 346-354.

ANNEXE I

DISTRIBUTION DES CAVITÉS CHARGÉES

Les probabilités données dans les tableaux 4 et 5 ont été obtenues par des comptages. Examinons un exemple pour illustrer le procédé utilisé.

Soit une surface avec N cavités hexagonales. On effectue un tirage au hasard de N_T cavités ($N_T = p \cdot N$, où p est la probabilité élémentaire d'avoir une cavité chargée). Ces N_T cavités tirées représentent donc N_T cavités chargées.

On compte le nombre de cavités chargées pour lesquelles la cavité chargée la plus proche se trouve à la distance d_1. Soit n_1 ce nombre. Le rapport n_1/N_T représente la probabilité p_1 d'avoir à la distance d_1 la cavité chargée la plus proche d'une cavité chargée donnée. D'une façon générale, en comptant le nombre n_i de cavités chargées pour lesquelles la cavité chargée la plus proche se trouve à la distance d_i, on obtient la probabilité p_i d'avoir à la distance d_i la cavité chargée la plus proche d'une cavité chargée donnée. On peut également procéder de la même manière pour les cavités chargées ayant la deuxième, la troisième..., la $n^{ième}$ cavité chargée la plus proche à d_i.

Ces opérations sont répétées pour 1 000 tirages. On effectue ensuite les moyennes des 1 000 valeurs de p_i.

Le problème essentiel est d'obtenir des tirages au hasard. La méthode utilisée est la suivante. La surface est représentée dans un système d'axes de coordonnées triangulaires (fig. A 1). Le

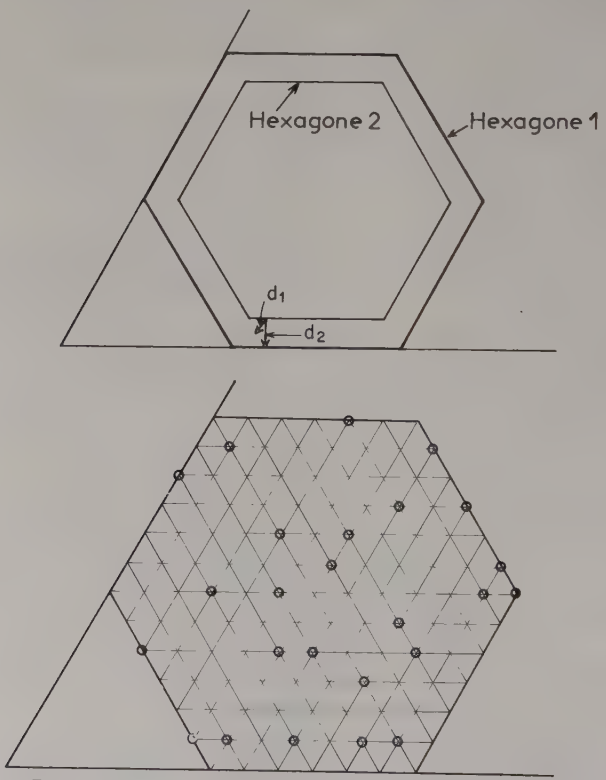


FIG. A 1. — *Représentation d'une répartition au hasard des cavités hexagonales chargées*

tirage d'une cavité est obtenue en tirant au hasard les valeurs de ses coordonnées à l'aide d'une fonction génératrice de nombres aléatoires. Les limites des valeurs des coordonnées sont choisies de telle sorte que tous les tirages possibles soient situés dans un hexagone (hexagone n° 1 figure A 1. Cependant, les cavités situées sur les bords de cet hexagone n'ont pas le même entourage que celles se trouvant au milieu. Pour limiter cet inconvénient dans les comptages, nous n'avons pris en considération que les cavités situées à l'intérieur d'un hexagone plus petit (hexagone n° 2, figure A 1). Ainsi, toutes les cavités de ce dernier ont le même entourage jusqu'à la distance d_2 comprise. Les calculs ont été exécutés avec un nombre total de cavités N = 331 (ce nombre correspond à des particules d'un diamètre équivalent de 0,01 μ). Nous nous sommes limité à cette valeur pour des raisons de temps de calcul.

La figure A 1 représente une distribution au hasard correspondant à N = 127.

Ces calculs ont été réalisés à l'aide d'un programme écrit en FORTRAN V pour un ordinateur Univac 1108.

ANNEXE II

CALCUL DE L'ÉNERGIE POTENTIELLE D'UN CATION DANS LE CHAMP ÉLECTRIQUE DÛ A LA CHARGE RÉSULTANT D'UNE SUBSTITUTION ISOMORPHIQUE : WOH

A. — *Description des modèles utilisés*

1. *Modèle relatif au réseau.*

Considérons trois octaèdres contigus, dont deux ont leur centre occupé par un cation (fig. A 2) et admettons que l'ensemble des charges des octaèdres I et II centrés sur les cations R et R' peut être décrit indépendamment des autres atomes du réseau.

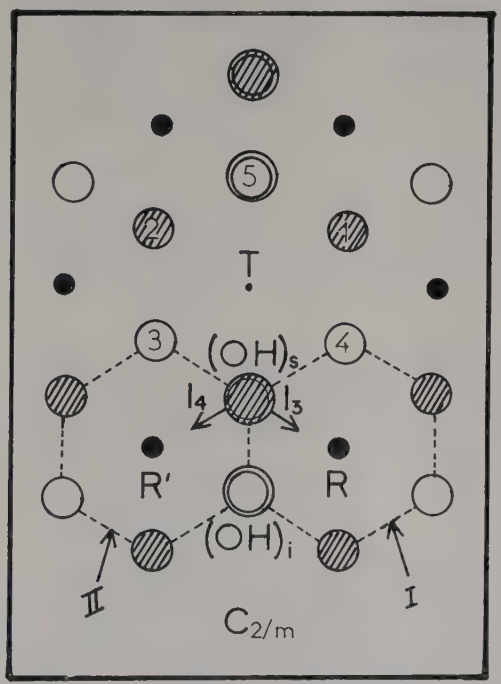


FIG. A 2. — *Projection des atomes de la couche octaédrique sur le plan des Al*

Soient q_3 et q_4 les charges portées par les atomes d'oxygène des octaèdres I et II. Étant donné que chaque groupe OH est commun à deux octaèdres, nous diviserons sa charge en deux parties q'_3 et q'_4 correspondant chacune à un octaèdre. Pour l'octaèdre I par exemple, les charges sont : 4 charges q_3, 2 charges q'_3, 1 charge δ_3 qui est la charge du cation R.

Les charges q_3, q'_3, q_4 et q'_4 sont définies par les relations suivantes :

	Octaèdre I	Octaèdre II	
Pas de substitution :	$4q_3 + 2q'_3 + \delta_3 = 0$	$4q_4 + 2q'_4 + \delta_4 = 0$	(1)
1 substitution en R :	$4q_3 + 2q'_3 + \delta_3 = -1$	$4q_4 + 2q'_4 + \delta_4 = 0$	(2)

Si les charges sont uniformément réparties sur les atomes des octaèdres on a :

$$q_3 = q'_3 \; ; \; q_4 = q'_4 \tag{3}$$

L'évaluation du champ électrique dû aux octaèdres I et II nécessite l'introduction de plusieurs constantes diélectriques (autant que de charges), ce qui n'est pas possible. Aussi supposerons-nous qu'une approximation est obtenue en utilisant des charges fictives Z_R et $Z_{R'}$ situées en R et R' et définies de la façon suivante :

Z_R ou $Z_{R'}$ = charge de 4 atomes d'oxygène $+ \frac{1}{2}$ charge de $(OH)_i$ + charge du cation octaédrique (R ou R').

Les relations (1), (2) et (3) permettent d'écrire :

— pas de substitution :

$$Z_R = Z_{R'} = -q'_3 \tag{4}$$

— 1 substitution, en R par exemple :

$$Z_R = -1 - q'_3 \; ; \; Z_{R'} = -q'_4 \tag{5}$$

Dans ces conditions, il suffit d'introduire une seule constante diélectrique ε_H valable pour Z_R et $Z_{R'}$.

Le champ électrique dû au réseau a donc pour origine les charges Z_R, $Z_{R'}$ et la charge q_{OH} de OH. Nous savons que le cation compensateur se trouve à l'aplomb d'une cavité hexagonale située près d'une substitution isomorphique ; il est donc voisin d'un groupe OH chargé (q_{OH}), mais éloigné des centres R et R' des octaèdres où se trouvent les charges Z_R et $Z_{R'}$. En conséquence, nous utiliserons la distribution spatiale de la charge q_{OH} et nous traiterons les charges Z_R et $Z_{R'}$ comme des charges ponctuelles. Il nous faut alors connaître la charge et la structure électronique du groupe OH.

2. *Modèle relatif au groupe OH.*

La situation géométrique du groupe OH est donnée dans la figure A 3. Par mesure de simplification, nous admettrons que les atomes d'hydrogène des groupes $(OH)_s$ et O_5H sont dans le plan *oxz*, et que la somme des composantes des forces sur H de $(OH)_s$ suivant *oy* est nulle. Il s'agit d'une approximation pour le cas où les cations octaédriques sont différents ($R \neq R'$).

a) *Structure électronique.*

Le groupe OH est décrit à l'aide de quatre orbitales moléculaires (fig. A 4). Compte tenu de ce qui précède, OM est la bissectrice de l'angle α_{34}. Elle est dans le même plan que OH et Ol, et divise l'angle α_{12} en deux parties β_1 et β_2. De plus, $\alpha_{13} = \alpha_{14}$ et $\alpha_{23} = \alpha_{24}$ (les orbitales des paires libres l_3 et l_4 sont identiques). Les expressions des orbitales sont les suivantes :

Liaison OH... :	φ_1	$= \lambda \left[\cos \varepsilon_b(2s) + \sin \varepsilon_b(2p_1) \right] + \mu \cdot (1s_H)$
Paires d'électrons libres	l ...	$\varphi_2 = \cos \varepsilon_1(2s) + \sin \varepsilon_1(2p_2)$
	l_3...	$\varphi_3 = \cos \varepsilon_3(2s) + \sin \varepsilon_3(2p_3)$
	l_4...	$\varphi_4 = \cos \varepsilon_4(2s) + \sin \varepsilon_4(2p_4)$

(6)

$(1s_H)$ représente l'orbitale 1*s* de l'hydrogène, $(2s)$ et $(2p_i)$ sont les orbitales atomiques centrées sur le noyau de l'oxygène. Les directions des paires libres sont déterminées par p_2, p_3 et p_4 et la direction de la liaison OH est p_1. Dans ces conditions, p_1 représente un axe de symétrie pour la distribution de la charge relative à la liaison OH. Ceci est une approximation compte tenu de l'absence de coïncidence entre les directions p_1 et OH dans la molécule d'eau (Pople, 1950 ; Burnelle et Coulson, 1957 ; Bader et Jones, 1963).

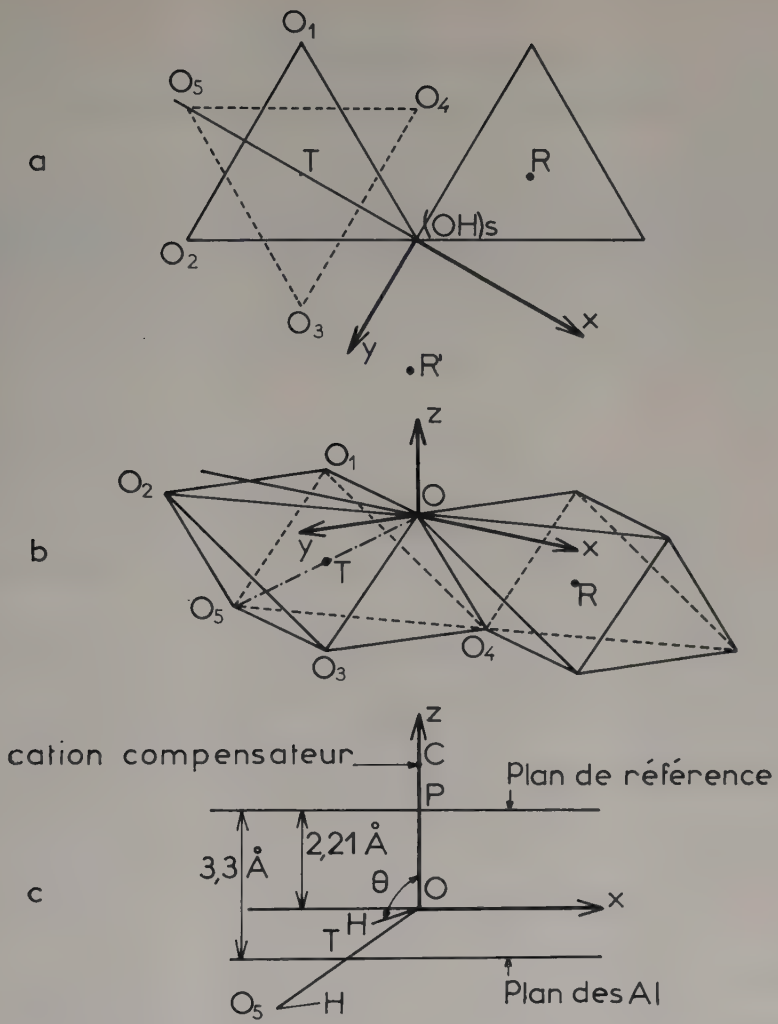


FIG. A 3. — *Représentation de la situation géométrique du groupe $(OH)_s$ et système de coordonnées utilisé*

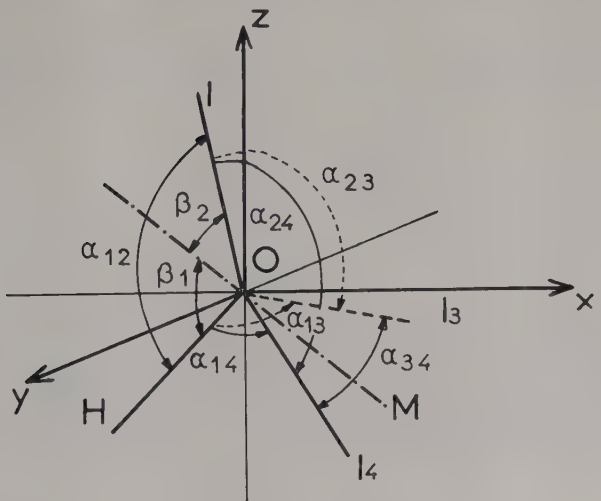


FIG. A 4. — *Directions de la liaison OH et des paires libres l_1, l_3 et l_4*

ε_b, ε_1, ε_3 et ε_4 sont les paramètres d'hybridation et le rapport λ/μ est le facteur de polarité de la liaison OH.

b) *Charge du groupe OH.*

L'orientation du groupe OH est telle que les deux paires d'électrons libres l_3 et l_4 sont respectivement dirigées vers les cations octaédriques R et R′ (fig. A 2). Les orbitales φ_3 et φ_4 doivent donc participer aux deux liaisons entre le groupe OH et les cations R et R′. Nous admettrons que les charges correspondant à ces deux liaisons peuvent être décrites par des charges localisées sur l'atome d'oxygène de OH et sur les cations octaédriques. Dans ces conditions, les orbitales φ_3 et φ_4 décrivent chacune 2 électrons, s'il n'y a pas de transfert de charge sur le cation octaédrique. Elles décrivent un nombre de $(2 - \delta l_3)$ et $(2 - \delta l_4)$ électrons dans le cas contraire. Dès lors, la charge de OH s'exprime par la relation (7)

$$q_{OH} = q'_3 + q'_4 = -[2 + 2 + (2 - \delta l_3) + (2 - \delta l_4)] + 7 = \delta l_3 + \delta l_4 - 1 \qquad (7)$$

Le caractère ionique ou covalent de ces liaisons peut être défini de la façon suivante :

— liaison ionique : transfert nul, charge des cations octaédriques : + 3 ou + 2,
— liaison covalente : transfert non nul, charge des cations octaédriques : 0.

L'utilisation des relations (1), (2), (3), (4), (5) et (7) conduit aux expressions données dans le tableau A 1.

TABLEAU A 1

Définition des charges δl_3, δl_4, ZR et ZR′
Formules (8)

	Cas général	Liaison ionique	Liaison covalente
(1) Pas de substitution	$\delta_3 = \delta_4 = \delta_i$ $\delta l_3 = \delta l_4 = \dfrac{3 - \delta_i}{6}$ $q_{OH} = \delta l_3 + \delta l_4 - 1$ $Z_R = Z_{R'} = 0{,}5 - \delta l_3$ $q\,\Sigma = Z_R + Z_{R'} + q_{OH}$	$\delta_3 = \delta_4 = +3$ $\delta l_3 = \delta l_4 = 0$ $q_{OH} = -1$ $Z_R = Z_{R'} = 0{,}5$ $q\,\Sigma = 0$	$\delta_3 = \delta_4 = 0$ $\delta l_3 = \delta l_4 = 0{,}5$ $q_{OH} = 0$ $Z_R = Z_{R'} = 0$ $q\,\Sigma = 0$
(1) Une substitution en R	δ_3, δ_4 $\delta l_3 = \dfrac{2 - \delta_3}{6}$, $\delta l_4 = \dfrac{3 - \delta_4}{6}$ $q_{OH} = \delta l_3 + \delta l_4 - 1$ $Z_R = -0{,}5 - \delta l_3$ $Z_{R'} = 0{,}5 - \delta l_4$ $q\,\Sigma = Z_R + Z_{R'} + q_{OH}$	$\delta_3 = +2$, $\delta_4 = +3$ $\delta l_3 = 0$, $\delta l_4 = 0$ $q_{OH} = -1$ $Z_R = -0{,}5$ $Z_{R'} = 0{,}5$ $q\,\Sigma = -1$	$\delta_3 = 0$, $\delta_4 = 0$ $\delta l_3 = 0{,}33$, $\delta l_4 = 0{,}5$ $q_{OH} = -0{,}17$ $Z_R = -0{,}83$ $Z_{R'} = 0$ $q\,\Sigma = -1$

(1) Ces relations supposent que le transfert de charge est le même à partir de tous les atomes d'oxygène de l'octaèdre, qu'ils appartiennent ou non à un groupe OH.

$q\Sigma$ représente le bilan des charges correspondant aux deux octaèdres centrés sur les cations R et R′.

Cette description permet d'introduire une distinction entre les liaisons avec les cations R et R′ quand ils sont différents. En faisant varier δ_3 et δ_4 de telle sorte que $q\Sigma$ soit égal à — 1 ou zéro selon qu'il y a une substitution ou non, il est possible de décrire les liaisons entre l'atome d'oxygène (de OH) et les cations octaédriques avec des degrés variables de caractère covalent, et donc de faire varier la charge portée par OH.

B. — *Description du groupe OH*

Les charges Z_R, $Z_{R'}$ et q_{OH} sont connues si les charges δ_3 et δ_4 des cations octaédriques sont fixées (relation 8). Les paramètres qui décrivent le groupe OH sont alors déterminés pour des valeurs données de δ_3, δ_4, ε_H (constante diélectrique relative à Z_R et $Z_{R'}$) et CP. Pour chaque ensemble de valeurs δ_3, δ_4, ε_H et CP, nous disposerons donc d'une description du groupe OH. Après avoir exposé la méthode utilisée pour cette description, nous donnerons quelques exemples de résultats.

1. *Méthode de calcul des paramètres du groupe OH.*

Ces paramètres sont les suivants :

— paramètres d'hybridation des orbitales φ_i : ε_b, ε_1, ε_3, ε_4 ;
— la polarité de la liaison OH : caractérisée par le rapport λ/μ ;
— la longueur OH ;
— la charge portée par le groupe OH : q_{OH} ;
— l'angle fait par la direction OH et le plan (a, b) : $\theta - \frac{\pi}{2}$ (voir figure A 6).

La description du groupe OH peut être obtenue par les méthodes habituellement utilisées pour décrire les molécules (Hurley, 1954 *a*). La méthode variationnelle est la meilleure, mais sa mise en œuvre n'est pas possible car il faut tenir compte de tous les atomes qui entourent le groupe OH (voir figure A 2), et ceci même si des simplifications sont introduites comme dans la méthode C. N. D. O. (Pople *et al.*, 1965). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser la méthode électrostatique basée sur le théorème suivant (Hurley, 1954 *c* ; Bader, 1960 ; Bader et Jones, 1961). Les forces qui agissent sur les noyaux dans une molécule, sont celles qui résultent des calculs électrostatiques classiques basés sur l'expression de la densité de charge donnée par la mécanique quantique.

Dans un système en équilibre, la résultante de toutes les forces qui agissent sur chaque noyau doit être nulle. Des exemples d'applications de cette méthode sont donnés par Hurley (1954 *c*, 1956) et par Bader (1960). Nous nous proposons d'appliquer cette méthode pour décrire le groupe OH du réseau dans le cadre des modèles que nous avons définis. Pour cela, il faut étudier la résultante ΣF des forces qui agissent sur le noyau de l'atome d'hydrogène de OH. Les forces qui doivent être prises en considération ont diverses origines :

— le groupe OH : les électrons décrits par φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 et le noyau de l'atome d'oxygène ;
— les atomes d'oxygène de l'octaèdre centré sur T (fig. A 2) : atomes n^{os} 1, 2, 3, 4 ;
— le groupe $(OH)_5$ (fig. A 2) ;
— les charges Z_R et $Z_{R'}$;
— le cation compensateur quand il y a une substitution isomorphique ($R \neq R'$).

a) *Principe du calcul des forces.*

Soit une molécule possédant N noyaux et n électrons. En théorie électrostatique classique, la force f_α exercée par les n électrons sur le noyau α est :

$$\vec{f}_\alpha = -Z_\alpha \cdot e^2 \cdot \sum_{a=1}^{n} \frac{\overrightarrow{R_\alpha(a)}}{R_\alpha^3(a)}$$

Z_α est la charge du noyau α · $\overrightarrow{R_\alpha(a)}$ est le vecteur de position de l'électron a par rapport au noyau α.

En théorie quantique, on introduit l'opérateur $\widehat{F_\alpha} = f_\alpha$

Pour un état du système d'électrons défini par la fonction d'onde $\psi(X_\alpha, x_a)$, la valeur moyenne de la force est :

$$F_\alpha = \frac{\int_v \psi^* \, \widehat{F_\alpha} \, \psi \, dv}{\int_v \psi^* \, \psi \, dv} = \int_v f_\alpha \, \psi^* \, \psi \, dv \qquad \text{si} \qquad \int_v \psi^* \, \psi \, dv = 1$$

X_α : coordonnées du noyau α ; x_a : coordonnées de l'électron a.
ψ^* : conjuguée de ψ

$$\text{ou } \overrightarrow{F_\alpha} = -Z_\alpha \int_v \frac{\overrightarrow{R_\alpha}}{R_\alpha^3} \rho(x, y, z)\, dv$$

(R et F sont exprimés en u. a)

$\rho(x, y, z)$ est la densité électronique totale définie par :

$$\rho(x, y, z) = \sum_a^n \rho_a(x, y, z)$$

$\rho_a(x, y, z)$ représente la densité relative à l'électron a.

Si la force de répulsion sur le noyau α est $\overrightarrow{F_{\alpha n}}$, la force résultante est :

$$\overrightarrow{F'_\alpha} = \overrightarrow{F_{\alpha n}} - Z \int_v \frac{\overrightarrow{R_\alpha}}{R_\alpha^3} \rho(x, y, z)\, dv$$

b) *Expression des forces.*

Les forces de répulsion dues aux noyaux s'évaluent simplement, alors que les forces d'attraction dues aux électrons nécessitent des calculs plus importants.

α) *Forces dues aux électrons.*

Plusieurs publications donnent la description de ces forces (Hurley, 1954 *c* ; Bader, 1960 ; Bader et Jones, 1961 ; Bader et Jones, 1963).

Soient deux atomes A et B, et une liaison que nous supposerons décrite par une fonction $\psi = N(\varphi_A + \varphi_B)$. φ_A et φ_B sont des orbitales atomiques centrées respectivement sur A et B ; N est le facteur de normalisation. La charge correspondant à cette liaison est distribuée dans l'espace autour des noyaux A et B. Calculons la force qui s'exerce sur le noyau A (fig. A 5).

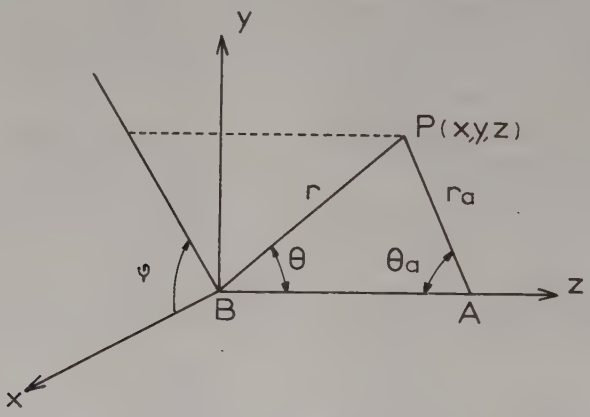


Fig. A 5. — *Système de coordonnées et variables utilisées pour le calcul des intégrales*

Une charge unité située en un point P de coordonnées x, y, z produit un champ électrique en A, dont les composantes sont :

$$E_Z = \frac{\cos\theta_A}{r_A^2} ; E_X = \frac{\sin\theta_A \cos\varphi}{r_A^2} ; E_Y = \frac{\sin\theta_A \sin\varphi}{r_A^2}$$

Les composantes de la force sont :

$$\text{— suivant AB} : f_{AZ} = 2Z_A \int_v E_Z |\psi|^2\, dv$$

— perpendiculairement à AB : $f_{AX} = 2Z_A \int_v E_X \, |\psi|^2 \, dv$

$$f_{AY} = 2Z_A \int_v E_Y \, |\psi|^2 \, dv$$

(Z_A est la charge du noyau A, la fonction ψ correspond à deux électrons).

La force f_{AZ} s'écrit :

$$f_{AZ} = 2Z_A N^2 \left[\int_v E_Z \varphi_A^2 \, dv + \int_v E_Z \varphi_B^2 \, dv + 2 \int_v E_Z \varphi_A \cdot \varphi_B \, dv \right]$$

Nous sommes en présence de trois types d'intégrales :

1° $\int_v E_Z \varphi_A^2 \, dv$: force agissant sur une charge unité située en A et due à une charge unité décrite par φ_A. Elle est nulle si φ_A possède une symétrie sphérique.

2° $\int_v E_Z \varphi_B^2 \, dv$: force agissant sur une charge unité située en A et due à une charge unité décrite par φ_B centrée sur B. Les intégrales de ce type ont été calculées par une méthode donnée par Bader (1962).

3° $\int_v E_Z \varphi_A \cdot \varphi_B \, dv$: force agissant sur une charge unité située en A due à une charge unité correspondant au recouvrement des orbitales φ_A et φ_B. Ces intégrales ont été calculées par la méthode de Barnett et Coulson (1951) (1).

Les mêmes types d'intégrales se retrouvent pour les composantes f_{AX} et f_{AY}.
Exemple : supposons que $\varphi_B = (2s)_B$ et $\varphi_A = (1s)_A$

La liaison AB est décrite par

$$\psi = N \, [(2s)_B + (1s)_A] \text{ avec } N = [2(1 + S)]^{-1/2}$$

S est l'intégrale de recouvrement entre $(2s)_B$ et $(1s)_A$. Elle s'évalue à l'aide de la même méthode que les intégrales du type 3.

On a :

$$f_{AZ} = 2Z_A N^2 \left[\int_v E_Z (2s)_B^2 \, dv + 2 \int_a E_Z (2s)_B \cdot (1s)_A \, dv \right]$$
$$f_{AX} = f_{AY} = 0$$

L'intégrale $\int_v E_Z (1s)_A^2 \, dv$ est nulle ($(1s)_A^2$: symétrie sphérique).

Les intégrales correspondant à E_X et E_Y sont nulles. Par exemple, l'intégrale

$\int_v E_X (2s)_B^2 \, dv$ fait intervenir l'intégrale $\int_0^{2\pi} \cos \varphi \, d\varphi$ qui est nulle.

Compte tenu de l'expression de ψ, la seule force due aux électrons qui agit sur le noyau A est dirigé suivant AB.

β) *Différentes forces agissant sur le noyau de l'atome d'hydrogène du groupe* (OH_s).

Les composantes de la force due aux électrons décrits par les orbitales φ_1 et φ_2 sont (fig. A 6) :

Suivant OH :

$$ZFH = (2 - \delta l) Z_H \, [[\, (\lambda^2 \cos^2 \varepsilon_b + \cos^2 \varepsilon_1) \, PO_1S + (\lambda^2 \sin^2 \varepsilon_b + \sin^2 \varepsilon_1 \cos^2 \alpha_{12}) \, PO_1P + \sin^2 \varepsilon_1 \cdot \sin^2 \alpha_{12} \, PO_1PI \,] + 2 \, [\, (\lambda^2 \sin \varepsilon_b \cos \varepsilon_b + \sin \varepsilon_1 \cos \varepsilon_1 \cos \alpha_{12}) \, PO_1SP + \lambda\mu \, (\cos \varepsilon_b \, JHZS + \sin \varepsilon_b \, JHZP) \,]]$$

(1) Les sous-programmes utilisés dans le calcul de ces intégrales nous ont été communiqués par M. le professeur R. F. W. Bader (Mc Master University, Hamilton, Ontario, Canada). Nous l'en remercions vivement.

Perpendiculairement à OH :

$$XFH = (2 - \delta l)Z_H [\ 2 \sin^2 \varepsilon_1 \sin \alpha_{12} \cos \alpha_{12}\ PO_2PPI + 2 \sin \varepsilon_1 \cos \varepsilon_1 \sin \alpha_{12}\ PO_2SPI\ ]$$

(L'orbitale $p\sigma$ de l'atome d'oxygène est dirigée suivant OZ ; Z_H est la charge du noyau de l'hydrogène).

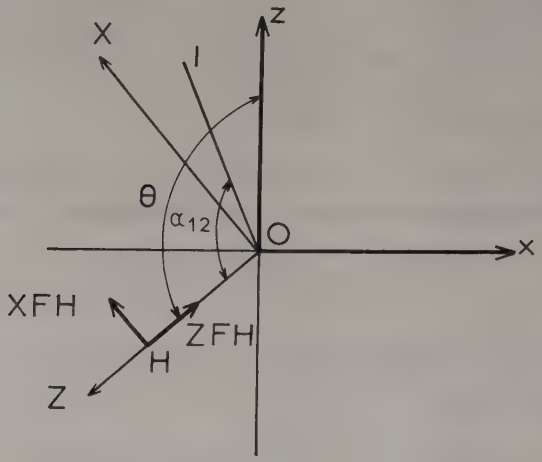


FIG. A 6. — *Système de coordonnées utilisé pour le calcul des forces dues à la liaison OH et à la paire libre*

Les intégrales apparaissant dans les expressions de ZFH et XFH sont les suivantes :

$$PO_1S = \int_v E_Z(2s)^2\ dv\ ;\ PO_1P = \int_v E_Z(2p\sigma)^2\ dv\ ;\ PO_1PI = \int_v E_Z(2p\pi)^2\ dv$$

$$PO_1SP = \int_v E_Z(2s)\ (2p\sigma)\ dv\ ;\ PO_2PPI = \int_v E_X(2p\sigma)\ (2p\pi)\ dv$$

$$PO_2SPI = \int_v E_X(2s)\ (2p\pi)\ dv$$

$$JHZS = \int_v E_Z(2s)\ (1s_H)\ dv\ ;\ JHZP = \int_v E_Z(2p\sigma)\ (1s_H)\ dv$$

Les expressions des forces dues aux électrons décrits par φ_3 et φ_4, au groupe O_5H et aux atomes O_1, O_2, O_3 et O_4 s'écrivent de la même façon et font intervenir des intégrales identiques à celles que nous venons de définir.

Étant donné que les électrons (1s) ne sont pas pris en considération, la charge nucléaire de l'atome d'oxygène du groupe $(OH)_s$ est + 6.

Pour le groupe O_5H, nous n'avons tenu compte que des électrons de la liaison en utilisant les mêmes paramètres que pour O_1. Les intégrales à trois centres faisant intervenir des densités de charge centrées sur O_5 et H ont été négligées. Les paires d'électrons libres responsables des forces dues aux atomes O_1, O_2, O_3 et O_4, ont été décrites par des orbitales moléculaires hybrides sp^3.

Les charges Z_R et $Z_{R'}$ sont déterminées à partir des charges δ_3 et δ_4 des cations octaédriques (voir les formules 8). Les forces correspondantes sont :

$$FRH = \frac{Z_H \cdot Z_R}{(HR)^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_H} \text{ et } FR'H = \frac{Z_H \cdot Z_{R'}}{(HR')^2} \frac{1}{\varepsilon_H}$$

Le cation compensateur est assimilé à une charge ponctuelle. Il est à l'origine d'une force :

$$FCH = \frac{Z_C \cdot Z_H}{(CH)^2}$$

(Z_C est la charge du cation compensateur).

c) *Calcul numérique des paramètres.*

Le calcul est conduit de la façon suivante :

— une valeur est donnée aux variables ε_H, δ_3, δ_4, CO (cote du cation compensateur + 2,21 Å), θ ($\theta = \alpha_{12}$), OH (longueur de la liaison), β_2 et λ/μ.

— Les relations d'orthogonalité entre les orbitales φ_1, φ_2, φ_3 et φ_4 et les relations géométriques entre les angles α_{12}, α_{13} ($\alpha_{13} = \alpha_{14}$) permettent de calculer ε_b, ε_1, ε_3, ε_4 et les angles $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{34}, \beta_1$. La relation de normalisation de φ_1 est utilisée pour calculer λ et μ.

— Calcul des forces et de leur résultante.

— Recherche des valeurs des paramètres qui annulent cette résultante.

Étant donné leur simplicité, nous avons utilisé les orbitales atomiques données par SLATER (réf. cit. in PULLMAN, PULLMAN, 1952). Elles permettent de représenter la densité électronique avec une approximation convenable pour les atomes de la première ligne du tableau de la classification périodique (CLEMENTI et RAIMONDI, 1963). Leur utilisation soulève une difficulté car les paramètres d'une orbitale qui décrit un électron dans un atome isolé, ne sont pas les mêmes que pour des atomes engagés dans une liaison. Certaines relations ont été proposées pour calculer les constantes d'écran relatives à l'atome lié, mais leur utilisation nécessite la connaissance des diagrammes de corrélation (MUSULIN, 1956). Étant donné, d'une part, que nous n'avons pas de renseignements au sujet du groupe $(OH)^-$, que d'autre part nous procédons par analogie avec un modèle utilisé pour la molécule d'eau, nous admettons que l'atome d'oxygène peut être décrit par les orbitales de l'atome isolé (BADER et JONES, 1963). Par contre, cette approximation n'est pas possible pour l'atome d'hydrogène car le champ électrique de l'atome d'oxygène déforme beaucoup trop la distribution spatiale de l'électron. Nous prendrons alors la valeur 1,32 pour la constante d'écran relative à l'orbitale (1*s*) de l'atome d'hydrogène (BADER, JONES, 1963).

Les orbitales atomiques de SLATER ont pour expression :

$$\chi(n, l, m) = N_n \exp(-ar) \cdot r^{(n-1)} \cdot \theta_l^m (\cos\theta)\, \Phi_m(\varphi)$$

avec θ_l^m : polynôme de Legendre associé.

$$\Phi_0(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \qquad \text{et} \qquad \Phi_m(\varphi) = \pi^{-1/2} (\sin m\varphi \text{ ou } \cos m\varphi)$$

$$N_n = \frac{(2a)^{(n+1/2)}}{(2n!)^{1/2}}$$

n, l, m : nombres quantiques.
a : constante d'écran.

L'orbitale (2*s*)′ de l'oxygène est rendue orthogonale à (1*s*), soit :

$$(2s) = 1{,}028\,41\big((2s)' - 0{,}233\,45(1s)\big)$$

Les pas de variation utilisés sont les suivants : $\varepsilon_H = 1$; δ_3 et $\delta_4 = 0{,}5$; CO = 1 u.a. ; $\theta = 4°$; OH = 0,01 u.a ; $\beta_2 = 10°$; $\lambda/\mu = 0{,}1$.

Ce calcul a été réalisé à l'aide d'un programme écrit en FORTRAN V pour un ordinateur Univac 1108.

Les valeurs suivantes situent l'importance relative des forces qui agissent sur le noyau de l'atome d'hydrogène.

Paramètres : CO = 5 u.a. ; OH = 1,85 u.a. ; $\theta = 114°$; $\varepsilon_b = 42{,}03°$; $\varepsilon_1 = 66{,}26°$; $\varepsilon_3 = 64{,}27°$.

Force due à OH (φ_1 et φ_2)	composante x =	0,888 70 u.a.
	composante z =	0,449 10 u.a.
Force due à OH (φ_3 et φ_4)	composante x =	0,741 65 u.a.
	composante z =	0,276 78 u.a.
Force due au cation compensateur	composante x =	— 0,007 84 u.a.
	composante z =	— 0,026 69 u.a.
Force due au 2e OH	composante x =	0,028 71 u.a.
	composante z =	0,020 47 u.a.
Force due aux atomes d'oxygène octaédriques	composante x =	— 0,043 02 u.a.
	composante z =	— 0,025 88 u.a.

Les tableaux A 2 et A 3 donnent des exemples de valeurs trouvées.

TABLEAU A 2

Influence de la charge q_{OH} *sur les valeurs des paramètres du groupe OH.*

	$\delta_3 = +1$; $\delta_4 = +1,5$ $q_{OH} = -0,58$	$\delta_3 = +1,5$; $\delta_4 = +2,25$ $q_{OH} = -0,79$	$\delta_3 = +2$; $\delta_4 = +3$ $q_{OH} = -1$
OH (u.a.)	1,93 (1)	1,93 (1)	1,85
ε_b	43,75°	42,71°	42,03°
ε_l	68,66°	66,26°	66,26°
$\varepsilon_3 = \varepsilon_4$	62,24°	64,27°	64,27°
λ/μ	0,8	0,7	0,7
θ	110°	114°	114°

(1) Ces valeurs correspondent à $\varepsilon_H = 2$ et à la distance CO = 5 u.a. CO est la distance qui sépare le cation compensateur du groupe OH : CO = (CP + 4,18) u.a.

TABLEAU A 3

Influence de la distance CO sur les valeurs des paramètres du groupe OH.

CO u.a.	4	5	6	7	8	9	10
OH (u.a.) ..	2,00	1,85	1,84	1,84	1,84	1,84	1,83
θ	114°	114°	114°	114°	110°	110°	114°
λ/μ	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
ε_b	42,57°	42,03°	41,94°	41,94°	42,19°	42,19°	41,85°
ε_l	66,26°	66,26°	66,26°	66,26°	68,66°	68,66°	66,26°
ε_3	64,27°	64,27°	64,27°	64,27°	62,24°	62,24°	62,24°

Ces valeurs correspondent à $q_{OH} = -1$.

Rappelons que nous avons effectué le calcul des paramètres du groupe OH pour le groupe de symétrie de la maille : C_2/m. Pour le groupe de symétrie C_2, l'atome d'oxygène O_3 et le groupe $(OH)_5$ doivent être permutés (fig. A 2). Les attractions dues à O_3 et à l'oxygène de $(OH)_5$ sont aussi permutées, mais étant donné leur similitude cela n'entraîne pas un changement notable de ΣF (pour déterminer la force due à $(OH)_5$ nous n'avons pas tenu compte des paires d'électrons libres de ce groupe et les valeurs des forces dues aux électrons du groupe $(OH)_s$ sont bien plus grandes que celles dues aux atomes d'oxygène O_1, O_2, O_3, O_5 et au groupe $(OH)_5$). Le changement essentiel est donc celui de la position de l'atome d'hydrogène de $(OH)_5$ qui se trouve rapproché de $(OH)_s$. Il en résulte une répulsion plus grande sur l'hydrogène de $(OH)_s$ que dans le groupe de symétrie C_2/m. Toutefois, cette variation de répulsion est faible étant donné les valeurs des distances entre les atomes d'hydrogène, et reste très petite vis-à-vis des autres forces. En conséquence, nous considérons que la description du groupe OH est la même dans les deux groupes de symétrie pour l'usage que nous voulons en faire, c'est-à-dire, calculer le champ électrique dû à OH dans l'espace interlamellaire, donc à des distances assez grandes. Cette attitude doit être évidemment plus nuancée en ce qui concerne les propriétés spectroscopiques du groupe OH.

C. — *Calcul de l'énergie WOH*

$$WOH = E_R + E_{OH}$$

E_R correspond aux charges Z_R et $Z_{R'}$, et E_{OH} à (OH). Pour E_R nous avons :

$$E_R = \left(\frac{Z_R}{CR} + \frac{Z_{R'}}{CR'}\right) \cdot \frac{Z_C}{\varepsilon_H}$$

où : Z_C = charge du cation compensateur
CR, CR' = distances entre les centres R et R' des octaèdres I et II (fig. A 2) et le cation compensateur.

Le calcul précédent donne les expressions des orbitales moléculaires relatives au groupe OH. Elles permettent de décrire la densité de charge de OH, et donc de calculer l'énergie d'interaction avec le cation compensateur par application de la méthode suivante :

Soit φ_B une orbitale centrée sur B (fig. A 5). L'énergie d'interaction entre une charge Z_A située en A et la distribution de charge $|\varphi_B|^2$ centrée sur B est :

$$E = -Z_A \int_v \frac{|\varphi_B|^2}{r_A} dv$$

Supposons par exemple, que φ_B soit une orbitale hybride *sp* telle que $p\sigma$ soit dirigée suivant AB.

$$\varphi_B = \alpha(2s) + \beta(2p\sigma)$$

On a :

$$E = -Z_A \int_v \frac{|\varphi_B|^2}{r_A} dv = -Z_A \left[\alpha^2 \int_v \frac{(2s)^2}{r_A} dv + \beta^2 \int_v \frac{(2p\sigma)^2}{r_A} dv + 2\alpha\beta \int_v \frac{(2s)\,(2p\sigma)}{r_A} dv \right].$$

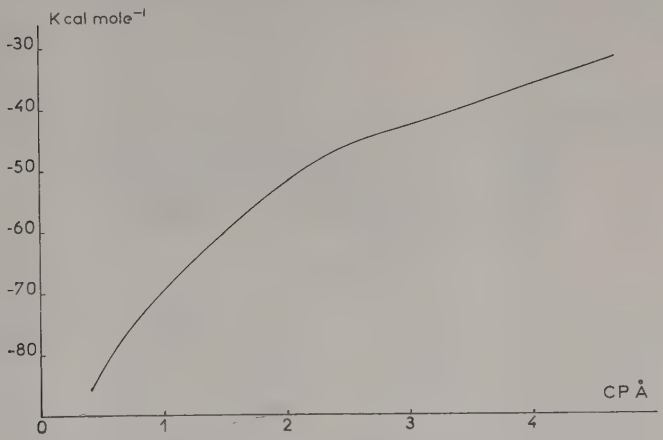


FIG. A 7. — *Énergie d'un cation compensateur dans le champ électrique dû à une substitution isomorphique : WOH*

Les intégrales sont évaluées à l'aide des formules données par ROOTHAAN (1951).
Toutes les intégrales pour lesquelles la distribution de charge $\varphi_B\varphi_B'$ n'appartient pas à l'espèce de symétrie Σ sont nulles.

L'énergie totale correspondante est :

$$E_T = E + \frac{Z_A \cdot Z_B}{AB}$$

L'énergie d'interaction E_{OH} entre le groupe OH et le cation compensateur est calculée de cette façon en utilisant les orbitales φ_i qui décrivent le groupe OH.

Les valeurs des énergies WOH utilisées lors de l'étude de l'hydratation sont données par le graphique de la figure A 7. Elles correspondent aux cas où $\delta_3 = +2$ et $\delta_4 = +3$. Dans ce cas E_R est nulle car $Z_R = -Z_{R'}$ (tabl. A 1) et il n'est pas nécessaire de connaître ε_H.

ANNEXE III

CALCUL DE L'ÉNERGIE D'INTERACTION ENTRE LES ATOMES D'OXYGÈNE DE LA SURFACE ET LE CATION COMPENSATEUR

Nous supposerons que les deux paires d'électrons libres d'un atome d'oxygène peuvent être décrites par deux orbitales hybrides équivalentes de la forme :

$$\Phi l_1 = \cos\varepsilon\ (2s) + \sin\varepsilon(2p_1)$$
$$\Phi l_2 = \cos\varepsilon\ (2s) + \sin\varepsilon(2p_2)$$

ε détermine l'état d'hydridation, $2p_1$ et $2p_2$ représentent les directions associées aux paires l_1 et l_2. Soit β l'angle fait par ces deux directions (fig. A 8). L'orthogonalité entre Φl_1 et Φl_2 conduit à la relation :

$$\operatorname{cotg}^2\varepsilon = -\cos\beta$$

L'énergie d'interaction avec les atomes d'oxygène représente une contribution à l'énergie potentielle totale du cation compensateur. Elle doit être en accord avec la position d'équilibre de celui-ci (représentée par la valeur de la cote CP) et pour cela, il nous faudra trouver la valeur convenable de ε, donc de β.

Dans le cadre du modèle que nous avons défini, l'expression de l'énergie d'interaction entre un atome d'oxygène et un cation de charge Z_C situé en C est :

$$E = -4Z_C\Big[\cos^2\varepsilon\ A(2s) + \sin^2\varepsilon\ [(A_1^2 + A_2^2)\ A(2p) + (B_1^2 + B_2^2 + C_1^2 + C_2^2)\ A(2\,pi)] + 2\sin\varepsilon\cos\varepsilon\ (A_1 + A_2)\ A(2sp)\Big] + \frac{Z_C \cdot Z_O}{CO}$$

Avec :

$$A_1 = \cos\omega\sin\varphi\sin\beta/2 + \sin\omega\cos\beta/2$$
$$A_2 = -\cos\omega\sin\varphi\sin\beta/2 + \sin\omega\cos\beta/2$$
$$B_1 = -\sin\omega\sin\varphi\sin\beta/2 + \cos\omega\cos\beta/2$$
$$B_2 = \sin\omega\sin\varphi\sin\beta/2 + \cos\omega\cos\beta/2$$
$$C_1 = \cos\varphi\sin\beta/2$$
$$C_2 = -\cos\varphi\sin\beta/2$$
$$Z_O = +4$$

$$A(2s) = \int_v \frac{(2s)^2}{r_A}\,dv\ ; \qquad A(2p) = \int_v \frac{(2p\sigma)^2}{r_A}\,dv$$

$$A(2pi) = \int_v \frac{(2p\pi)^2}{r_A}\,dv\ ; \qquad A(2sp) = \int_v \frac{(2s)\ (2p\sigma)}{r_A}\,dv$$

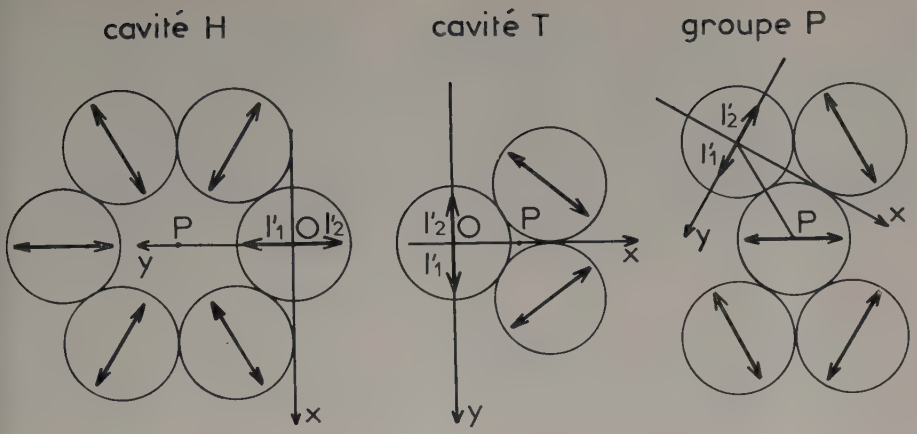
r_A se rapporte au centre C et les orbitales atomiques sont centrées sur O.

Les cas particuliers étudiés sont les suivants :

— Cavité H : $\varphi = \pi/2$,
— Cavité T : $\varphi = 0$,
— Groupe P : atome central P, $\varphi = 0$; 4 atomes $\varphi = \pm\pi/6$.

Le calcul du champ électrique en C est analogue à celui des forces.

Les valeurs des énergies utilisées dans les chapitres I et II correspondent à $\beta = 93{,}30^0$ et sont données par les graphiques suivants en fonction de CP.



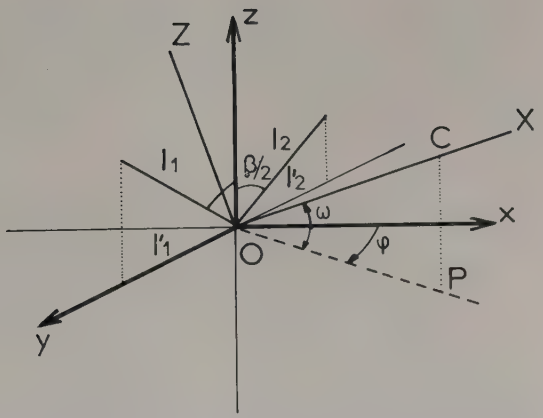


FIG. A 8. — *Système de coordonnées utilisé pour calculer l'énergie du cation compensateur dans le champ électrique des atomes d'oxygène de la surface*

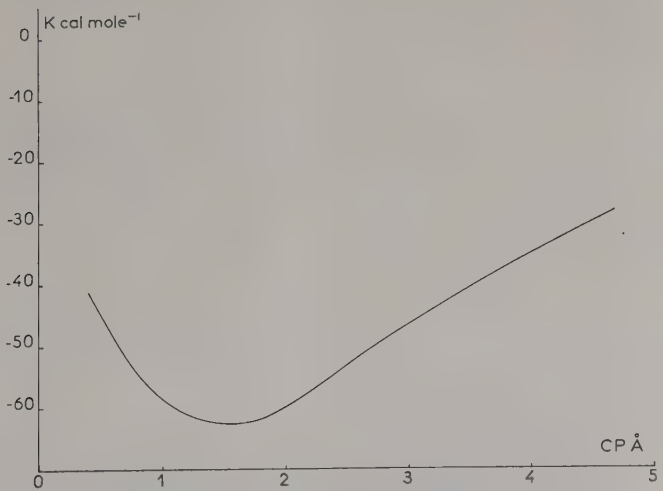


FIG. A 9. — *Énergie d'un cation compensateur dans le champ électrique d'une cavité H*

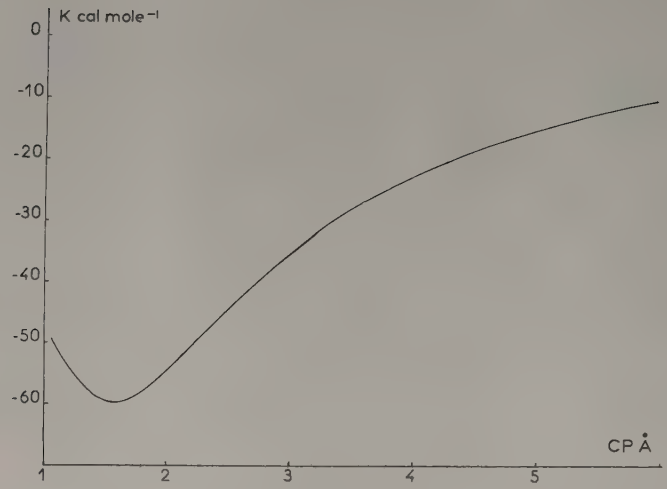


FIG. A 10. — *Énergie d'un cation compensateur dans le champ électrique d'une cavité T*

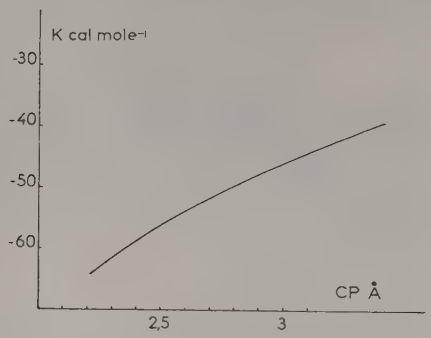


FIG. A 11. — *Énergie d'un cation compensateur dans le champ électrique d'un groupe P*

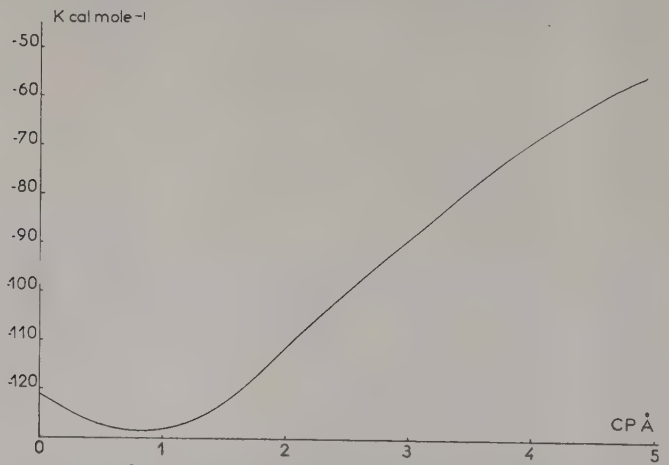


FIG. A 12. — *Énergie d'un cation compensateur dans le champ électrique total dû à une substitution isomorphique et à une cavité H*

figure A 9 : énergie du cation dans le champ électrique d'une cavité H
figure A 10 : — — — — — T
figure A 11 : — — — — d'un groupe P

Enfin, la figure A 12 représente l'énergie WFI d'un cation dans le champ électrique dû à la charge résultant d'une substitution isomorphique et aux atomes d'oxygène d'une cavité H. L'énergie, WFS est, elle, représentée par la figure A 10 dans le mode de superposition des feuillets défini au chapitre 1.

ANNEXE IV

CALCULS RELATIFS AUX INTERACTIONS DUES AUX MOLÉCULES D'EAU

A. — *Interactions cation-eau*

1. *Potentiel dû à la molécule d'eau.*

L'expression du potentiel V est la suivante :

$$V = \frac{\mu \cos\theta}{r^2} + \frac{1}{2r^3}\left[(Q_{zz} - Q_{xx})(1 - 3\sin^2\theta\cos^2\varphi) + (Q_{zz} - Q_{yy})(1 - 3\sin^2\theta\sin^2\varphi)\right]$$

$$+ \frac{1}{2r^4}\left[(R_{zzz} - 3R_{zxx})(\cos\theta - 5\sin^2\theta\cos^2\varphi\cos\theta) + (R_{zzz} - R_{zyy})(\cos\theta - 5\sin^2\theta\sin^2\varphi\cos\theta)\right]$$

μ : moment dipolaire
Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz} : composantes du moment quadripolaire
R_{zxx}, R_{zyy}, R_{zzz} : composantes du moment octupolaire.

Les angles θ et φ sont définis dans la figure 16 (chap. 1). Les valeurs des composantes des moments sont données dans le paragraphe III A du chapitre 1.

2. *Énergie d'interaction entre le cation et les moments induits dans la molécule d'eau.*

Nous n'envisagerons que les moments dipolaires induits par le cation et par le réseau. Rappelons que la molécule d'eau peut être considérée comme une sphère polarisable isotrope, de polarisabilité moyenne $\alpha = 1{,}444\ 10^{-24}$ cm^3.

L'énergie des moments dipolaires induits dans le champ électrique du cation est :

$$W_m = \frac{Zc}{r^2}\left[-\mu_C + \mu_R \cos\widehat{(\vec{r}, \vec{\mu}_R)}\right]$$

avec : r = distance entre le cation et la molécule d'eau
μ_C = moment dipolaire induit par le cation
μ_R = moment dipolaire induit par le réseau dû essentiellement au champ électrique E_R des atomes d'oxygène de la surface.

L'énergie de polarisation est : par le cation $\frac{\mu_C^2}{2\alpha}$, et par le réseau $\frac{\mu_R^2}{2\alpha}$.

3. *Énergie de dispersion et de répulsion.*

L'ordre de grandeur de l'énergie de dispersion peut être évalué à l'aide de la formule de London (Buckingham, 1957 ; Salem, 1965) :

$$U_{dis} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

I_1, I_2, α_1, α_2, sont les potentiels d'ionisation et les polarisabilités du cation et de la molécule d'eau.

U_{dis} est faible : 0,1 kcal mole^{-1} pour Li^+ ; 0,5 kcal mole^{-1} pour Cs^+.

Quand les nuages électroniques du cation et de la molécule d'eau commencent à se recouvrir, une force de répulsion apparaît. Il existe peu de descriptions de ce genre de force. Très souvent, le problème est simplifié par l'utilisation du modèle des sphères rigides (Buckingham, 1957) : a_c étant le rayon cristallographique du cation, a_m le rayon de la modécule d'eau, la variation de l'énergie de répulsion en fonction de la distance de séparation r est :

$$U(r) = \infty \qquad r < a_c + a_m$$
$$U(r) = 0 \qquad r \geqslant a_c + a_m$$

Cependant, nous avons tenté d'estimer sur un exemple l'importance de cette approximation. Pour évaluer la force d'une liaison, l'étude du recouvrement des orbitales qui participent à la liaison fournit de précieuses indications (Mulliken, 1955 *a* ; Mulliken, 1955 *b*). Par analogie, l'étude du recouvrement de deux orbitales entièrement occupées doit permettre de prévoir l'importance des forces de répulsion. Nous avons donc calculé la valeur de l'intégrale de recouvrement entre l'orbitale (1_s) du cation Li^+ et une orbitale hybride sp^3 de l'oxygène φ_0, correspondant à une paire d'électrons libres

$$S = \int_v (1s)\ \varphi_0\ dv$$

Pour Li^+, nous avons utilisé une combinaison linéaire d'orbitales du type de Slater (Löwdin, 1963) :

$$(1_s) = 6{,}664\ 1 \exp(-2{,}434\ 6\ r) + 2{,}561\ 8 \exp(-4{,}425\ 0\ r)$$

Pour l'oxygène, nous avons utilisé les orbitales atomiques de Slater. Les valeurs de S ont été obtenues à partir des tables de Mulliken *et al.* (1949), et sont données dans le tableau A 4.

Ces faibles valeurs de S peuvent justifier l'utilisation du modèle des sphères rigides (pour Li^+, la distance est de 4,15 u.a.).

TABLEAU A 4

Valeurs de l'intégrale de recouvrement S

Distance cation-oxygène (u.a.)	4	4,25	4,50	4,75	5,00
S	0,070 6	0,042 3	0,033 1	0,023 0	0,011 9

B. — *Interactions entre les molécules d'eau*

1. *Interactions électrostatiques.*

Nous les avons évaluées à l'aide d'un modèle dans lequel trois molécules d'eau sont disposées symétriquement par rapport à un cation (fig. A 13).

Le moment dipolaire total s'écrit pour la molécule 1 par exemple

$$\vec{\mathcal{M}}_1 = \vec{m}_1 + \vec{\mu}_e(1)\ 2 + \vec{\mu}_e(1)\ 3$$

où $\vec{m}_1$ = moment permanent + moment induit par le cation

$\vec{\mu}_e(1)\ 2$ et $\vec{\mu}_e(1)\ 3$: moments induits dans la molécule 1 par les molécules n° 2 et n° 3.

$$\vec{\mu}_e(1)\ 2 = \alpha \left[\frac{3\vec{\mathcal{M}}_2 \cdot \vec{D}_{12}}{(D_{12})^5} \cdot \vec{D}_{12} - \frac{\vec{\mathcal{M}}_2}{(D_{12})^3} \right], \text{ etc.}$$

L'énergie d'interaction entre les trois molécules s'exprime par la formule (Bottcher, 1952) :

$$\text{WIN} = -\frac{3}{D^5}(\vec{\mathcal{M}}_1 \cdot \vec{D}_{12})(\vec{\mathcal{M}}_2 \cdot \vec{D}_{12}) + \frac{\vec{\mathcal{M}}_1 \cdot \vec{\mathcal{M}}_2}{D^3} - \frac{3}{D^5}(\vec{\mathcal{M}}_1 \cdot \vec{D}_{13})$$

$$(\vec{\mathcal{M}}_3 \cdot \vec{D}_{13}) + \frac{\vec{\mathcal{M}}_1 \cdot \vec{\mathcal{M}}_3}{D^3} - \frac{3}{D^5}(\vec{\mathcal{M}}_2 \cdot \vec{D}_{23})(\vec{\mathcal{M}}_3 \cdot \vec{D}_{23}) + \frac{\vec{\mathcal{M}}_2 \cdot \vec{\mathcal{M}}_3}{D^3}$$

$$+ \frac{1}{2\alpha}[(\mu_e(1)_{23})^2 + (\mu_e(2)_{13})^2 + (\mu_e(3)_{12})^2]$$

$\mu_e\,(1)_{23}$: moment induit total dans 1 par 2 et 3
$D_{12} = D_{13} = D_{23} = D$: les trois molécules d'eau sont à la même distance du cation.

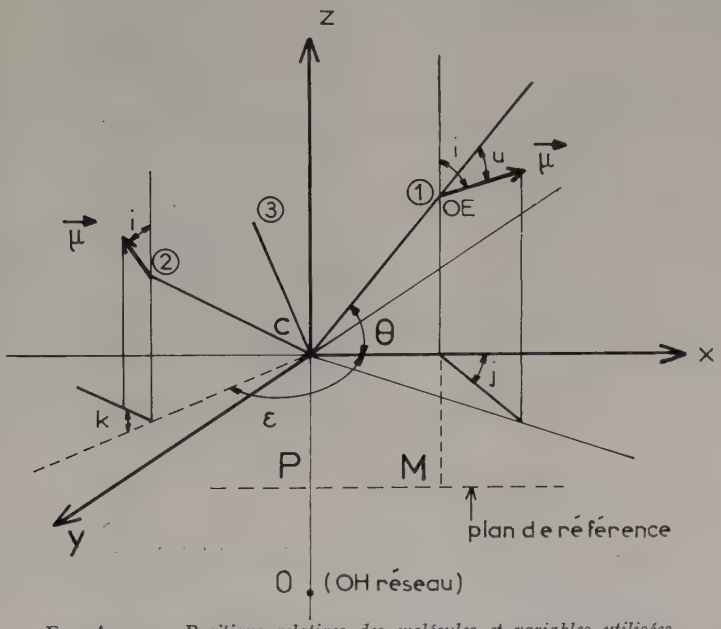


Fig. A 13. — *Positions relatives des molécules et variables utilisées pour calculer l'énergie d'interaction entre les molécules d'eau (WIN)*

Les résultats montrent que très peu d'orientations correspondent à des états attractifs. La position du cation (CO ou CP) intervient à la fois sur la grandeur du moment dipolaire total et sur son orientation. C'est pour les positions éloignées du cation que s'obtiennent les états les plus stables. Cependant, l'énergie d'attraction est toujours faible (de l'ordre de 3-4 kcal mole^{-1}). Les états répulsifs sont les plus fréquents. Si cette énergie d'interaction était la seule à déterminer les paramètres du système, les molécules d'eau se placeraient le plus loin possible du cation et s'orienteraient avec des angles : $\widehat{j} \simeq 90°$, $\widehat{i} \simeq 100°$. Quand $\widehat{j} = -\widehat{k}$, la symétrie C_3 est supprimée et tous les états sont répulsifs. Dans ce cas, l'énergie WIN est moins sensible aux variations de position et d'orientation.

2. *Interactions de répulsion et de dispersion.*

En utilisant les valeurs numériques du deuxième coefficient du viriel (coefficient B dans la formule $Pv/RT = 1 + B/v + \ldots$), Margeneau et Myers (1944) ont proposé l'expression suivante :

$$\text{U répulsion} + \text{U dispersion} = 3{,}25\ 10^{-9} \exp\left(-\frac{R\ 10^8}{0{,}28}\right) - \left(\frac{45.10^{-60}}{R^6} + \frac{95.10^{-76}}{R^8}\right)$$

où R, distance intermoléculaire, est exprimée en Å et les énergies en ergs.

La plus petite valeur de R que nous rencontrerons est R = 3,15 Å. Pour celle-ci :

U répulsion = + 0,58 kcal mole^{-1}
U dispersion = — 0,80 kcal mole^{-1}

Ces interactions sont faibles et nous les négligerons par la suite.

C. — *Interactions entre le réseau et les molécules d'eau*

1. *Interactions électrostatiques.*

a) *Interactions avec les atomes d'oxygène de la surface.*

α) Interactions dipolaires (fig. A 14).

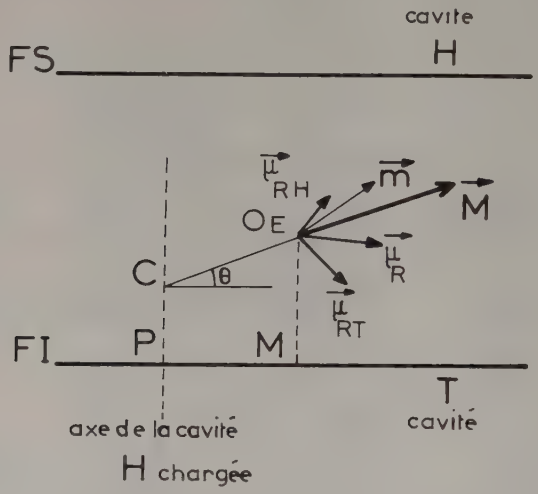


FIG. A 14. — *Composantes du moment dipolaire total de la molécule d'eau*

Le moment dipolaire total de la molécule d'eau est : $\vec{M} = \vec{m} + \vec{\mu}_R$ avec :

$\vec{m} = \vec{\mu}$ (moment permanent) + $\vec{\mu_c}$ (moment induit par le cation)
$\vec{\mu}_R = \vec{\mu}_{RH}$ (moment induit par la cavité H) + $\vec{\mu}_{RT}$ (moment induit par la cavité T)

Précédemment, nous avions introduit le moment dipolaire induit $\vec{\mu}_R$ par le champ électrique $\vec{E}_R$. Quand une molécule d'eau est voisine d'un cation, elle se trouve près d'une cavité T sur FI et d'une cavité H sur FS (FI et FS désignent les deux surfaces qui limitent l'espace interlamellaire. Les cavités T et H sont définies sur la figure 10 du chapitre 1).

La cavité H est à l'origine d'un champ électrique $\vec{E}_H$ et la cavité T d'un champ électrique $\vec{E}_T$:

$$\vec{E}_R = \vec{E}_H + \vec{E}_T$$

La méthode de calcul de E_H et E_T est donnée dans l'annexe II.

L'énergie d'interaction avec le réseau est :

$$WEN = -\vec{M} \cdot \vec{E}_R + \frac{\mu_R^2}{2\alpha}$$

β) Interaction quadripolaire (fig. A 15).

Bien que l'énergie correspondante soit assez faible (de l'ordre de 1 kcal mole^{-1}), ce type d'interaction peut jouer un rôle important dans la détermination de l'orientation de la molécule d'eau.

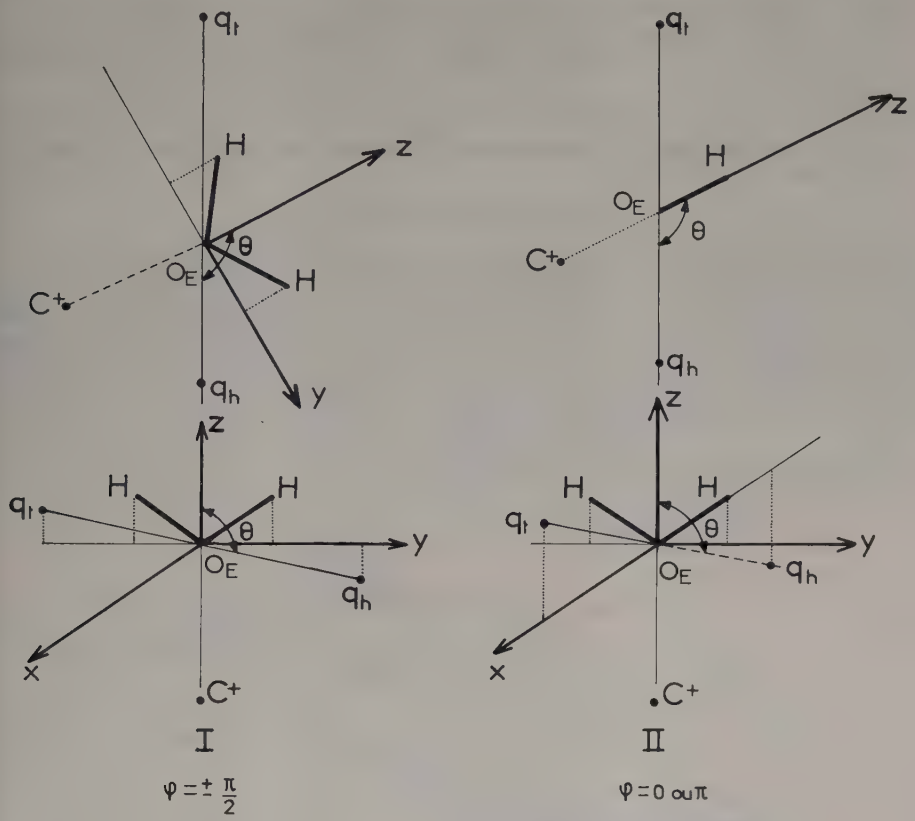


FIG. A 15. — *Orientations de la molécule d'eau par rapport au feuillet*

Étant donné que nous n'examinerons cet aspect que très sommairement, nous admettrons que le champ électrique dû en réalité aux paires d'électrons libres ($\overrightarrow{E_R} = \overrightarrow{E_H} + \overrightarrow{E_T}$) des cavités H et T, est dû à des charges q_H et q_T (< 0) situées au centre de ces cavités.

L'énergie d'un quadripôle de composantes Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}, situé à une distance r d'une charge q est (BÖTCHER, 1952) :

$$W_Q = \frac{1}{2} q \left[Q_{xx} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r}\right) + Q_{yy} \cdot \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{1}{r}\right) + Q_{zz} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r}\right) \right]$$

En tenant compte des notations de la figure 16 et des valeurs des composantes données au paragraphe III A du chapitre 1, on a :

$$W_Q = \frac{q}{2r^3} (0{,}28 - 2{,}49 \sin^2 \theta) \; 10^{-26} \text{ erg} \quad \text{pour} \quad \varphi = 0 \text{ ou } \pi$$

$$W_Q = \frac{q}{2r^3} (0{,}28 + 1{,}65 \sin^2 \theta) \; 10^{-26} \text{ erg} \quad \text{pour} \quad \varphi = \pm \frac{\pi}{2}$$

(r est en cm, q en u.e.s.)

Considérons le cas simple où l'axe C_2 de la molécule d'eau est aligné avec la direction cation-

oxygène. En réalité, l'alignement n'est jamais réalisé, mais nous verrons que l'écart est toujours faible. Deux orientations extrêmes sont possibles et elles correspondent à $\varphi = 0$ ou π (II) et $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ (I).

Quand $\varphi = 0$ ou π, W_Q est négatif si $\theta < 20^\circ$ ou $\theta > 160^\circ$.

Les positions d'équilibre des cations que nous déterminerons au paragraphe suivant conduisent toutes à des valeurs de θ comprises entre 20° et 160°. Par conséquent, W_Q sera toujours positif dans ce cas.

Quand $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$, W_Q est toujours négatif quelle que soit la valeur de θ.

En conclusion, l'interaction entre le réseau et le moment quadripolaire de la molécule d'eau favorise les orientation du type I.

b) *Interactions avec la charge résultant d'une substitution isomorphique.*

Pour des molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire, la charge du groupe OH du réseau peut être traitée comme une charge ponctuelle (située à 2,21 Å au-dessous du plan de référence). Soit une molécule d'eau tangente à un cation Na^+. L'énergie correspondante est une répulsion et l'orientation de la molécule la plus défavorable est celle pour laquelle le moment dipolaire est dans la direction (OH) réseau-(H_2O). En introduisant les effets d'écran du cation et des atomes d'oxygène de la surface, l'énergie trouvée est de + 1,4 kcal mole^{-1} (l'effet d'écran pour le cation est calculé comme pour l'oxygène, voir annexe VI). Cette valeur est surestimée car l'orientation réelle est différente de celle utilisée dans cet exemple. Dans les mêmes conditions, l'énergie est de 0,9 kcal mole^{-1} pour le potassium.

Par la suite, nous ne tiendrons pas compte de cette énergie et par conséquent, les énergies des molécules d'eau seront légèrement surestimées.

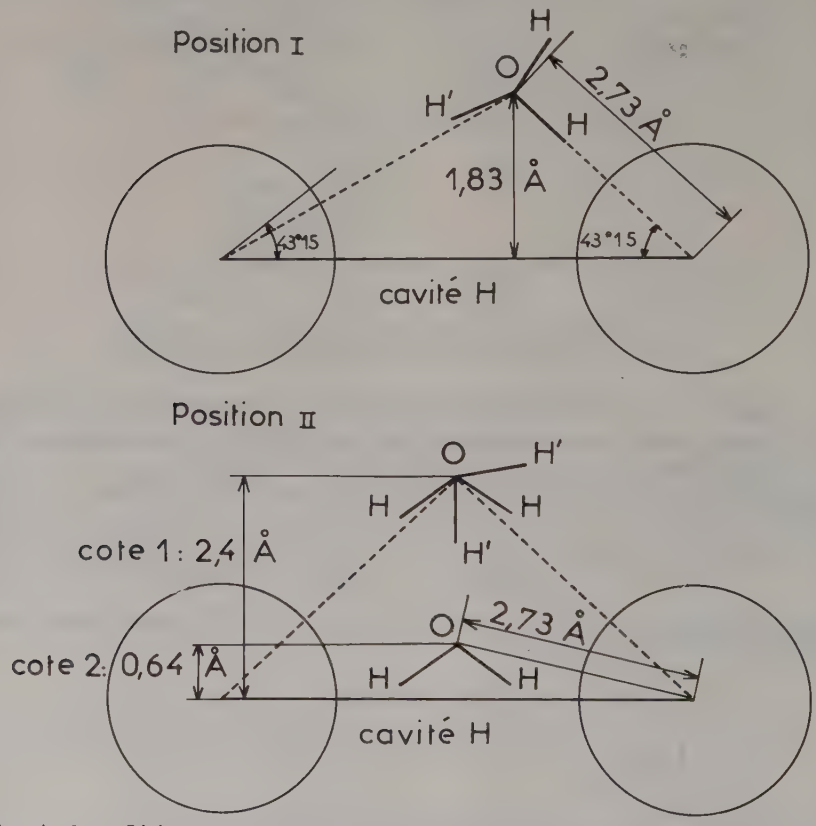


FIG. A 16. — *Liaisons hydrogène entre une molécule d'eau et les atomes d'oxygène de la surface dont les centres sont désignés dans le texte par O'*

2. *Liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface du réseau* (fig. A 16).

Plusieurs positions sont possibles :

Position I	orientation HOH — énergie de la liaison OHO′	6,09	kcal	mole^{-1}
	orientation H′OH — énergie des 2 liaisons OHO′ et OH′O′ ..	7,9	—	
Position II	cote 1 : orientation HOH — énergie des 2 liaisons OHO′....	4,5	—	
	cote 1 : orientation H′OH′ — énergie de liaisons	0	—	
	cote 2 orientation HOH — énergie de liaison	0	—	

En tenant compte du champ électrique des atomes d'oxygène de la surface, deux positions stables peuvent être définies. Elles sont indiquées au paragraphe III A du chapitre 1.

D. — *Étude d'un modèle*

Au cours de l'hydratation, l'argile passe par un état pour lequel l'écartement des feuillets est voisin du diamètre moléculaire de l'eau ($\simeq$ 3,2 Å, état 1). L'arrangement des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire se fait donc essentiellement dans deux dimensions. Compte tenu du mode de répartition des cations, il peut se faire de plusieurs façons permettant ainsi la réalisation de nombreuses configurations. Cependant, une analyse théorique quelque peu détaillée n'est possible que si elle est effectuée sur un système simple, d'où la nécessité de définir un modèle.

A cet effet, nous avons pris en considération un cation entouré par trois molécules d'eau (fig. A 13). Ce modèle tient compte des contraintes stériques et il permet de décrire une importante catégorie de molécules d'eau (voir le chapitre sur l'hydratation).

L'objectif de l'étude de ce modèle est double : définir l'état énergétique d'une molécule d'eau soumise au champ électrique du réseau, du cation et des autres molécules, obtenir la fonction d'énergie potentielle totale du cation compensateur dans un état hydraté.

1. *Calculs.*

Les différents termes énergétiques sont les suivants :

— Énergie d'interaction cation-eau : WH = 3 Wh

— Énergie potentielle totale du cation : WCA = WH
+ WR (WR = WFI + WFS)
+ Wrep (répulsion entre cations)

— Énergie d'interaction totale d'une molécule d'eau :

WE = Wh
+ WEN (énergie H_2O-réseau)
+ WIN (énergie H_2O-H_2O)

WFI s'obtient à partir du graphique A 12 en utilisant la cote CP désirée et WFS s'obtient à partir du graphique A 10 en utilisant la cote l-CP (l = 5,8 Å pour Na^+, ce qui correspond à d_{001} = 12,4 Å). Nous rappelons que WR représente l'énergie du cation compensateur dans le champ électrique des réseaux correspondant aux feuillets FI et FS qui délimitent l'espace interlamellaire.

La répulsion entre les cations est envisagée dans trois cas :

— Répulsion nulle : un cation sur la surface FI n'a pas de cation voisin situé sur la surface FS.

— Répulsion due à un cation voisin : Wrep (un cation voisin se trouve dans une cavité hexagonale située sur la surface FS à la distance D_1, voir la figure 6 du chapitre 1).

— Répulsion moyenne : Wrep $_m$. Elle est calculée en utilisant les mêmes définitions qu'au paragraphe I C. du chapitre 1. Étant donné l'effet d'écran des molécules d'eau, nous ne tiendrons compte que des cations situés dans les trois cavités hexagonales les plus proches sur la surface FS, le cation étudié étant sur la surface FI. On a Wrep $_m$ = 0,6 Wrep.

L'effet de la polarisation du cation sur l'énergie d'interaction cation-eau est négligeable.

Les données sont les suivantes :

— Pour H_2O : — les molécules sont disposées symétriquement autour du cation (fig. A 17);
— la cote O_EM ; 2 valeurs = 2,40 et 3,40 Å. Elles correspondent aux deux maxima de densité électronique attribués à l'eau dans l'espace interlamellaire (Pezerat et Mering, 1967);
— les propriétés électriques : voir paragraphe III A chapitre 1.

— Pour les cations : les rayons ioniques. Ce sont ceux donnés par GOLDSCHMIDT (réf. citée in PAULING, 1960). Nous avons choisi ces valeurs car elles conviennent le mieux pour ce genre de calcul (BASOLO et PEARSON, 1960 ; BUCKINGHAM, 1957).

Les variables sont : (fig. A 17) :

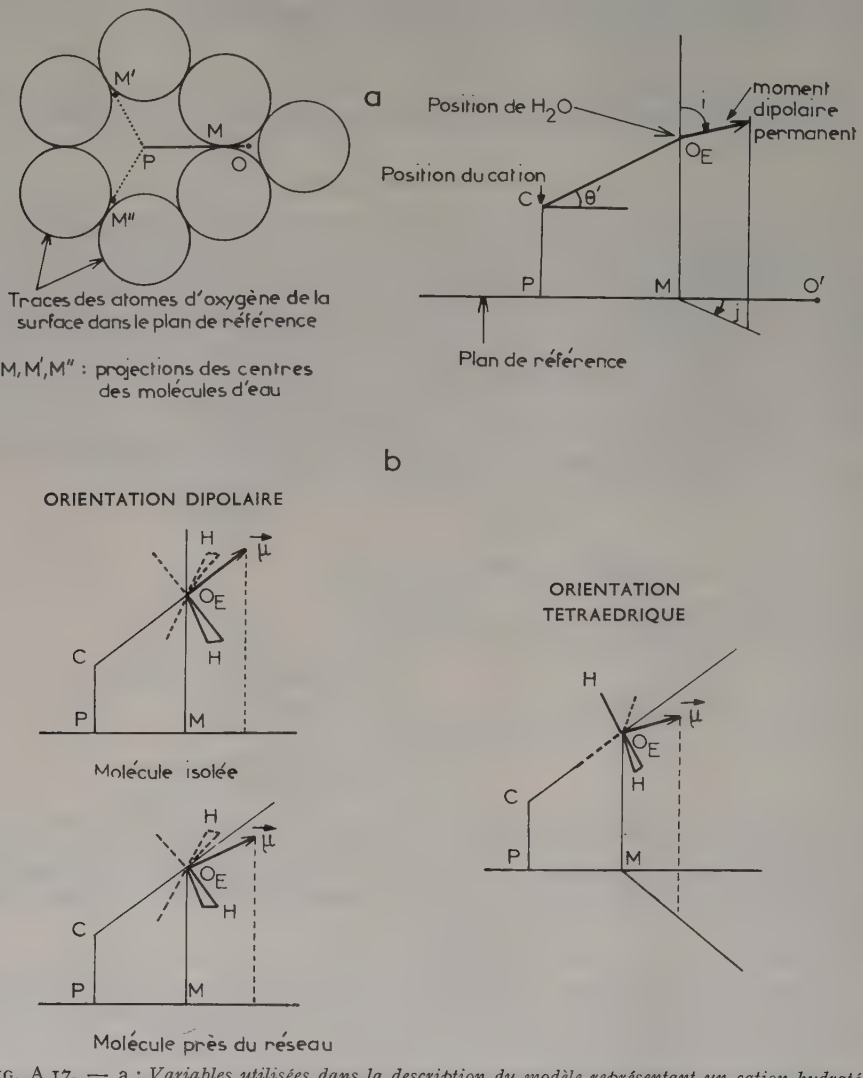


FIG. A 17. — a : *Variables utilisées dans la description du modèle représentant un cation hydraté*
b : *Orientation dipolaire et orientation tétraédrique*

— Pour H_2O : PM : distance entre la molécule d'eau et l'axe de la cavité H.

— Les angles $\widehat{i}$ et $\widehat{j}$. Ils déterminent l'orientation de l'axe C_2 de la molécule. Ils ne permettent pas de fixer complètement l'orientation de la molécule, car celle-ci peut tourner autour de cet axe. L'orientation définitive résulte de l'interaction avec les autres molécules d'eau (électrostatique et liaisons hydrogène), et de l'énergie du moment quadripolaire dans le champ du réseau (l'énergie du moment quadripolaire dans le champ du cation est comprise dans WH).

— Pour le cation : CP, cote par rapport au plan de référence.

2. *Résultats.*

a) *Cas du sodium.*

La position des molécules d'eau correspondant à l'état le plus stable est caractérisée par les valeurs suivantes :

— cote : O_EM = 2,40 Å,
— distance à l'axe de la cavité hexagonale : PM = 1,85 Å (les sphères rigides de la molécule et du cation sont tangentes).

L'étude de l'énergie d'interaction entre un cation et une molécule d'eau isolée montre que l'orientation la plus favorable est celle pour laquelle l'axe C_2 de la molécule est dans la direction cation-oxygène (orientation dipolaire représentée figure A 17). D'autres calculs ont d'ailleurs montré que la probabilité de cette orientation était voisine de 1 (Sposito, 1955). Cependant, quand la molécule d'eau est soumise à d'autres interactions, son orientation peut être différente. Ainsi, dans le cas du modèle que nous avons étudié, le champ électrique du réseau intervient et l'orientation la plus favorable correspond aux angles suivants :

$$\widehat{j} = 0 \qquad \widehat{i} = 63^\circ 9'$$

Quand l'action du réseau est négligée, l'angle $\widehat{i}$ vaut 51° 58'.

TABLEAU A 5

Valeurs de l'énergie potentielle des cations

CP Å	— 0,093	0,436	0,95	1,069	1,433	2,024	2,554
PM : Å	1,617	1,617	1,849	1,94	2,14	2,319	2,345
WFI + WFS	— 131,37	— 140,25	— 145,10	— 145,30	— 143,80	— 136,58	— 130,77
WH	— 40,56	— 59,49	— 77,77	— 79,21	— 82,71	— 85,27	— 87,14
WCA_0	— 171,93	— 199,74	— 222,87	— 224,51	— 226,51	— 221,85	— 217,91
$Wrep_m$	+ 29,95	+ 34,78	+ 40,89	+ 42,53	+ 48,07	+ 58,26	+ 66,06
WCA_m	— 141,98	— 164,96	— 181,98	— 181,98	— 178,44	— 163,59	— 151,85
Wrep	+ 49,92	+ 57,97	+ 68,15	+ 70,88	+ 80,12	+ 97,10	+ 110,10
WCA	— 122,01	— 141,77	— 154,92	— 153,63	— 146,39	— 124,75	— 107,81

Les énergies sont exprimées en kcal $mole^{-1}$.

Le tableau A 5 donne les différents termes énergétiques qui entrent dans la définition de l'énergie potentielle du cation compensateur :

WCA_0 = f(CP) : répulsion due aux cations voisins nulle (cation isolé)
WCA = f(CP) : répulsion due à un cation voisin
WCA_m = f(CP) : répulsion moyenne.

Les courbes correspondantes sont données dans les figures 24 *a*, *b* et *c* du chapitre 2.

Quand la montmorillonite est dans un état d'hydratation correspondant à l'état 1, la cote du cation sodium déterminée expérimentalement est 0,95 Å (Pézérat et Mering, 1967). Nous pouvons donc constater que le modèle étudié permet de retrouver la position du cation. Autrement dit, ce modèle introduit avec une approximation convenable les différents termes énergétiques qui déterminent la cote du cation.

b) *Résultats concernant tous les cations alcalins.*

Nous avons procédé aux mêmes calculs pour les cations Li^+, K^+, Rb^+ et Cs^+. Compte tenu des résultats obtenus pour le sodium, la cote de ces cations peut être déterminée. Les valeurs correspondantes sont données dans le tableau 13 du chapitre II.

E. — *Énergie d'interaction d'une molécule d'eau avec deux cations*

Nous venons d'effectuer le calcul complet de l'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et un cation en tenant compte des autres molécules d'eau et du réseau. Cependant, un tel calcul est difficilement applicable à des situations plus compliquées, et pour celles-ci, nous avons choisi une analyse simplifiée. Elle tient compte des termes suivants :

— énergie (cation) — (moment dipolaire permanent) ..... W_p
— énergie (cation) — (moment dipolaire induit) ..... W_m
— énergie de polarisation ..... $W_{pol.}$

Ce calcul approché donne des résultats assez voisins de ceux obtenus avec le calcul complet, Dans cette évaluation, les cotes des cations correspondent aux positions d'équilibre (tabl. 13. chap. II), et la cote de la molécule d'eau est 2,40 Å.

1. *Deux cations sont voisins sur la surface FI* (fig. A 18).

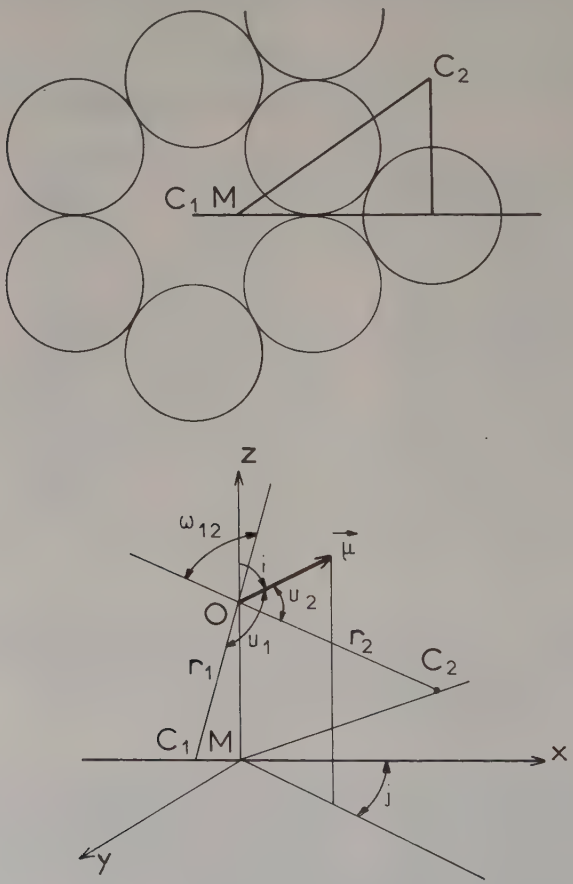


Fig. A 18. — *Positions relatives d'une molécule d'eau et de deux cations situés sur la surface FI* (molécule m_{IIb})

On a :

$$W_p = e \cdot \mu \left(\frac{\cos u_1}{r_1^2} + \frac{\cos u_2}{r_2^2} \right)$$

$$W_m = -\frac{e}{r_1^2} (\mu_{c_1} + \mu_{c_2} \cos \omega_{12}) - \frac{e}{r_2^2} (\mu_{c_2} + \mu_{c_1} \cos \omega_{12})$$

$$W_{pol.} = \frac{(\mu_{c1})^2 + (\mu_{c_2})^2}{2\alpha}$$

μ est le moment dipolaire permanent, μ_{c_1} et μ_{c_2} sont les moments dipolaires induits par les cations C_1 et C_2, α est la polaisabilité, e la charge de l'électron.

Les valeurs des angles $\widehat{i}$ et $\widehat{j}$ correspondant aux énergies les plus grandes sont données par les solutions de

$$\frac{\partial |W_p|}{\partial j} = 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial |W_p|}{\partial i} = 0$$

La somme $\Sigma = W_p + W_m + W_{pol.}$, est l'énergie d'interaction totale de la molécule d'eau avec les deux cations C_1 et C_2, soit $\Sigma = W_{c_1} + W_{c_2}$.

La position la plus stable est celle pour laquelle la molécule d'eau est tangente soit au cation C_1, soit au cation C_2. Supposons que la molécule soit près du cation C_1. L'énergie (cation C_1)-(eau) est $W_{c_1} = A$; l'énergie (cation C_2) (eau) est $W_{c_2} = B$. Si la molécule est près de C_2, on a $W_{c_1} = B$ et $W_{c_2} = A$. Des énergies moyennes d'interaction peuvent alors être définies :

$$\overline{W}_{c_1} = p_1 A + p_2 B ; \qquad \overline{W}_{c_2} = p_1 B + p_2 A$$

p_1 et p_2 représentent les probabilités de trouver la molécule d'eau soit près du cation C_1, soit près du cation C_2.

Si les deux cations sont identiques

$$p_1 = p_2 = 0{,}5, \qquad \text{d'où} \qquad \overline{W}_{c_1} = \overline{W}_{c_2} = \overline{W}_c = \frac{A + B}{2}$$

Le tableau A 6 donne les valeurs de $\Sigma = A + B$ pour deux positions de la molécule d'eau : tangente au cation et dans l'axe de la cavité T (dans les deux cas la cote de la molécule est $O_EM = 2{,}40$ Å). Il donne également les valeurs de $\overline{W}_c$ pour le cas où la molécule est tangente au cation.

TABLEAU A 6

Énergies relatives aux molécules m_{II_a}

		Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
m_{II_a} Σ	tangente	— 30,9	— 26,0	— 20,0	— 18,0	— 16,4
	cavité T	— 17,0	— 19,3	— 17,2	— 17,2	— 16,4
W_c		— 15,5	— 13,0	— 10,0	— 9,0	— 8,2

Les énergies sont exprimées en kcal $mole^{-1}$.

2. *Deux cations sont voisins : l'un est situé sur la surface FI, l'autre sur la surface FS.*

Ce cas correspond aux deux types de molécules m_{I_b} (fig. A 19 *a*) et m_{II_b} (fig. A 19 *b*). Les énergies W_p, W_m et $W_{pol.}$ sont calculées de la même façon.

Pour les molécules m_{I_b}, la position la plus stable est en O ou O', et l'énergie moyenne W_c

est définie comme précédemment. Avec les molécules m_{II_b}, il faut distinguer l'interaction avec C_1, W_{c_1}, qui correspond au type $m_{II_{bi}}$, de l'interaction avec C_2, W_{c_2}, qui correspond au type $m_{II_{bs}}$. (On a $\Sigma W_{c_1} + W_{c_2}$).

Le tableau A 7 donne les valeurs correspondantes.

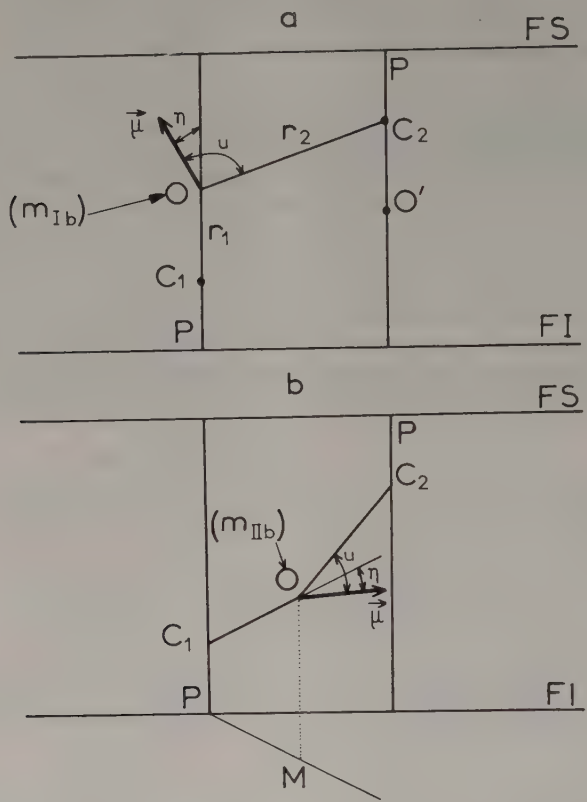


FIG. A 19. — *Positions relatives d'une molécule d'eau et de deux cations situés l'un sur la surface FI, l'autre sur la surface FS*
a : molécule m_{Ib}
b : molécule m_{IIb}

TABLEAU A 7

Énergies relatives aux molécules m_{I_b} et m_{II_b}

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
$\Sigma\, m_{Ib}$	— 30,2	— 20,3			
$\Sigma\, m_{IIb}$	— 33,11	— 26,2	— 21,2	— 19,9	— 24,7
$\overline{W_c}\, m_{Ib}$	— 15,1	— 10,2			
$W_{c1}\, m_{IIbi}$	— 32,0	— 26,1	— 20,3	— 15,1	— 15,1
$W_{c2}\, m_{IIbs}$	— 1,1	— 0,1	— 0,9	— 4,8	— 9,6

Les énergies sont exprimées en kcal $mole^{-1}$.

F. — *Influence des liaisons hydrogène sur l'énergie des molécules d'eau situées près d'un cation*

Le nombre de liaisons hydrogène susceptibles d'être contractées par une molécule d'eau située près d'un cation est au maximum de deux quand la molécule occupe une position repérée par $O_EM = 3{,}40$ Å, $PM = 2{,}40$ Å, et possède une orientation telle qu'une paire d'électrons libres de l'oxygène soit dirigée vers le cation. Appelons cette position, position tétraédrique (rappelons, voir figure A 17, que O_EM est la cote de la molécule par rapport au plan de référence, et PM est la distance à l'axe de la cavité chargée). Pour l'évaluation de l'énergie totale de cette molécule, il faut tenir compte de l'énergie due aux deux liaisons hydrogènes. Dans le meilleur des cas (distance entre atomes d'oxygène = 2,73 Å, orientation convenable des molécules), le gain d'énergie par liaison est de 6 kcal mole^{-1}. La stabilisation résultante est alors au maximum de 12 kcal mole^{-1}. Le tableau A 8 donne comparativement l'énergie totale d'interaction d'une molécule dans la position tétraédrique et d'une molécule dans la position dipolaire.

TABLEAU A 8

Influence des liaisons hydrogène sur l'énergie des molécules voisines des cations

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Énergie H_2O en position dipolaire (kcal mole^{-1})	— 38,8	— 31,9	— 22,7	— 18,8	— 14,5
Énergie H_2O en position tétraédrique (kcal mole^{-1})	— 7,5	— 6,8	— 6,8	— 7,1	— 7,9
Liaisons hydrogène (kcal mole^{-1})	— 12	— 12	— 12	— 12	— 12
Σ kcal mole^{-1}	— 19,5	— 18,8	— 18,8	— 19,1	— 19,9

Nous constatons que l'orientation « tétraédrique » (fig. A 17) peut être la meilleure avec le Césium si de fortes liaisons hydrogène s'établissent. Cette observation rejoint un certain nombre de conclusions relatives aux travaux effectués sur des solutions aqueuses d'électrolytes. Il apparaît en effet que les cations de petit rayon orientent les molécules d'eau de telle sorte que leur moment dipolaire permanent soit dans la direction cation-eau, alors que les cations de grand rayon (Rb^+, Cs^+) ont une action moins grande sur l'orientation (Haggis *et al.*, 1952 ; Harris et O'Konski, 1957 ; Hindman, 1962 ; Samoilov et Malenkov, 1967).

Nous pouvons donc considérer que la position dipolaire est la meilleure pour tous les cations. Ceci est vrai pour Li^+, Na^+, K^+, indifférent pour Rb^+ et peut entraîner une sous-estimation de l'énergie de la molécule avec Cs^+. Il faut cependant noter que l'énergie d'interaction de la molécule en position « tétraédrique » est la même pour tous les cations. Ceci signifie que les propriétés de l'eau adsorbée devraient être indépendantes de la nature des cations, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

ANNEXE V

DISTRIBUTION DES MOLÉCULES D'EAU

A. — *Ensembles de cations isolés sur la surface FI* (voir la fig. 18, chap. 1)

Pour $n = 1$, il y a trois molécules du type m_{I_a} ; pour $n = 2$, il y a quatre molécules du type m_{I_a} et une du type m_{II_a}, etc.

Étant donné leur faible probabilité, nous ne tenons pas compte des ensembles isolés de trois cations et plus.

B. — *Des cations sur la surface FS sont voisins des cations sur la surface FI*

Nous utilisons toujours le modèle de superposition des feuillets décrit dans le chapitre I (§ II A).

En face de chaque ensemble de cations sur la surface FI, il y a un nombre variable de cavités hexagonales voisines. Pour $n = 1, 2$ et 3, il y en a respectivement 3, 5, 6 ou 7.

Avec trois cavités sur la surface FS, quatre cas sont possibles. Ils correspondent à 0, 1, 2, ou 3 cations sur la surface FS. Pour $n = 2$, nous avons 6 cas, etc. A chaque cas correspondent plusieurs configurations, de telle sorte que l'on arrive très vite à un dénombrement très lourd. Nous avons donc simplifié le problème de la façon suivante.

Sur la surface FI nous avons considéré les ensembles de 1, 2 ou 3 cations. Sur la surface FS, nous n'avons envisagé que les cas de 0 ou 1 cation dans les cavités voisines. Ceci signifie par exemple, que pour $n = 2$, nous avons décrit les cas de 2, 3, 4 et 5 cations sur la surface FS par le cas de 1 cation sur cette surface. Toutes les configurations sur la surface FS pour lesquelles il y a plus d'un cation représentent une probabilité de 0,28. Cette approximation revient à sous-estimer le nombre de molécules du type *b*.

C. — *Exemples*

Examinons le cas de $n = 1$. La probabilité d'avoir un cation isolé est 0,307. La probabilité pour que ce cation n'ait pas de voisins sur la surface FS est donnée par la probabilité de ne pas avoir de cations dans les trois cavités voisines sur la surface FS, soit $(1 - p)^3$.

La probabilité d'avoir un cation ou plus dans les trois cavités voisines sur la surface FS est $1 - (1 - p)^3$. On a donc :

1 cation sans cations voisins sur la surface FS : probabilité $= 0{,}307(1 - p)^3$
1 cation avec un cation voisin sur la surface FS : probabilité $= 0{,}307\ [1 - (1 - p)^3]$

Autour d'un cation isolé sans voisins sur la surface FS, il y a trois molécules du type m_{I_a}. On a donc une probabilité de 0,307 $(1 - p)^3$ d'avoir trois molécules m_{I_a}, soit un nombre de molécules de $3 \times 0{,}307(1 - p)^3$.

Quand il y a un cation voisin sur la surface FS (fig. 19 chap. 1), deux modes de répartition sont également probables (mode TDS et mode TDI). Pour le mode TDS, on a une probabilité de $0{,}307 \times (1 - (1 - p)^3) \times 0{,}5$; il lui correspond deux molécules m_{I_a} et deux molécules $m_{II_{bs}}$ (on ne compte que les molécules voisines du cation situé sur la surface FI). Pour le mode TDI, on a la même probabilité avec une molécule m_{I_a} et deux molécules $m_{II_{bi}}$.

D'une façon générale, le nombre total de molécules du type *t* situées près de 1, 2 ou 3 cations sur la surface FI est :

$$N_t = \sum_i p_i \cdot n_t^i$$

p_i = probabilité de la configuration i
n_t^i = nombre de molécules du type t dans la configuration i

Le nombre n_c se rapporte à un nombre total t de cations :

$n_c = 1 \times$ Probabilité d'avoir $n = 1 + 2 \times$ Probabilité d'avoir $n = 2 + 3 \times$ Probabilité d'avoir $n = 3$

soit

$$n_c = 1 \times 0{,}307 + 2 \times 0{,}421 + 3 \times 0{,}217 = 1{,}8$$

Ainsi peut-on définir le nombre moyen de molécules du type *t* par cation :

$$\overline{N_t} = \frac{N_t}{n_c}$$

Le nombre moyen total de molécules par cation est : $\bar{n} = \sum_t \overline{N_t}$

Pour le mode de répartition TD par exemple, on trouve par cation : 1,553 molécule m_{I_a} ; 0,420 molécule m_{II_a} ; 0,369 molécule $m_{II_{bs}}$; 0,324 molécule $m_{II_{bi}}$.

Quand on dénombre les différentes catégories de molécules, on en trouve certaines qui sont voisines à la fois de deux cations sur FI et de un cation sur FS. La proportion de ces molécules est de 6 p. 100 et nous les avons assimilées à des molécules du type $m_{II_{bs}}$ ou $m_{II_{bi}}$.

ANNEXE VI

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

A. — *Conditions aux limites de l'équation de diffusion*

Ces conditions sont :

$$\begin{array}{llll} t = 0 & -l < x < 0 & C = C_0 ; & 0 < x < l \quad C = 0 \\ t > 0 & x = 0 & C = C_0/2 & \end{array}$$

Si l est suffisamment grand, le milieu de diffusion est considéré comme semi-infini et la solution de l'équation de diffusion s'écrit :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \, erfc \, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \qquad (1)$$

Cependant, l est toujours fini, et il faut savoir si sa valeur est convenable.

Pour cela, il est commode de prendre une autre solution de l'équation de diffusion. La méthode de séparation des variables conduit à (CRANK, 1964) :

$$C(x, t) = \sum_{1}^{\infty} (A_m \cdot \sin \lambda_m x + B_m \cdot \cos \lambda_m x) \exp (-\lambda_m^2 Dt) \qquad (2)$$

Avec :

$$\lambda_m = \frac{m\pi}{l}, \; m = (2n + 1)/2$$

$$A_m = -\frac{2 C_0}{(2n + 1)\pi} ; \qquad B_m = (-1)^n \cdot \frac{2 C_0}{(2n + 1)\pi}$$

d'où la solution cherchée.

La condition $C = C_0/2$ pour $t > 0$ et $x = 0$, s'écrit en tenant compte de (2) :

$$\begin{aligned} C(0, t) &= \sum_{1}^{\infty} B_m \cdot \exp (-\lambda_m^2 Dt) = C_0/2 \\ &= \frac{2 C_0}{\pi} \left[e^{-\lambda_1^2 Dt} - \frac{1}{3} e^{-\lambda_2^2 Dt} + \cdots + (-1)^n \frac{1}{2n + 1} e^{-\lambda_m^2 Dt} \right] \\ &= \frac{2 C_0}{\pi} S \end{aligned}$$

Or, $\text{arctg } (1) = 1 - 1/3 + \cdots + (-1)^n \cdot 1/(2n + 1) = \pi/4$.

On voit donc qu'il faut de petites valeurs de Dt et de grande valeurs de l pour que la somme S soit voisine de $\pi/4$.

Dans nos expériences, $l = 5 \cdot 10^{-1}$ cm, et la limite supérieure de Dt est 10^{-3} cm². Pour ces valeurs, $S = 0{,}785\,704$. ($\pi/4 = 0{,}785\,397$).

Nous pouvons donc considérer que la longueur l est suffisamment grande pour que le milieu de diffusion soit semi-infini.

B. — *Constance du coefficient D*

A partir de (1), on écrit :

$$\text{Log } Y' = \text{Log} \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \right) - \frac{x^2}{4 Dt} \quad \text{avec } Y' = -\frac{d}{dx} \left(\frac{C}{C_0} \right)$$

La relation log Y' $= f(x^2)$ est linéaire si le coefficient D est constant. Ce test est appliqué dans trois cas couvrant l'ensemble du domaine de variation de D : diffusion de Na^+ dans l'argile sodique aux teneurs en eau de 4,8, 11,2 et 16 p. 100. La figure A 20 représente log Y' $= f(x^2)$. Pour réaliser cette représentation, nous avons utilisé des valeurs moyennes tirées des courbes expérimentales. Par mesure de commodité, nous avons représenté graphiquement log (10 Y').

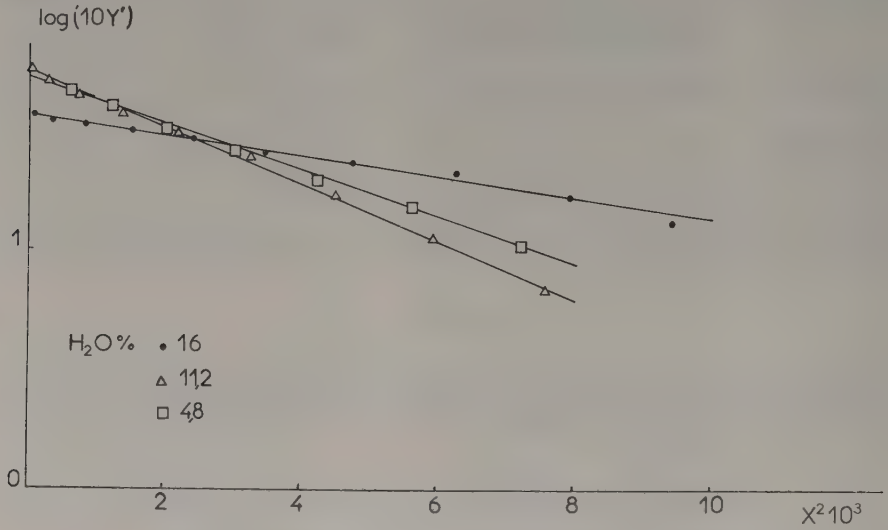


FIG. A 20. — *Test relatif à la constance du coefficient* D

L'analyse statistique montre que l'on a une probabilité supérieure à 0,99 d'avoir une relation linéaire entre log (10Y) et x^2. De plus, l'analyse de variance indique que le rapport

$$\frac{V_r}{V_e} = \frac{\text{Variance due aux effets de la régression}}{\text{Variance due à l'erreur}}$$

a une valeur supérieure à la valeur de F correspondant au nombre de degrés de liberté du système (F : valeur donnée par la table de Snedecor (in VESSEREAU, 1948)). Nous pouvons donc considérer avec certitude que D est constant.

C. — *Calcul de D*

Le calcul de D peut être basé sur les considérations précédentes. Ce n'est pas une méthode commode car l'évaluation numérique de $Y' = -\frac{d}{dx}\left(\frac{C}{C_0}\right)$ à partir des courbes expérimentales n'est pas facile. Il est plus rapide et plus précis de rechercher une courbe :

$$C = (C_0/2)\ (\text{erfc}\ (x/2\sqrt{Dt})\ ),$$

qui soit ajustée à la courbe expérimentale, $C = f(x)$. Les deux inconnues, C_0 et D doivent donc faire l'objet d'un ajustement.

Le principe est le suivant. Soit y une fonction de deux variables a et b. $y = f(a, b)$.

Soit a_0 et b_0 deux valeurs voisines de a et b :

$$\Delta a = a - a_0, \qquad \Delta b = b - b_0$$

d'où

$$y = f(a_0 + \Delta a, b_0 + \Delta b) = f(a, b)$$

Si la fonction y est dérivable, la formule des accroissements finis donne :

$$f(a, b) \simeq Y = f(a_0, b_0) + \Delta a \cdot f'a(a_0, b_0) + \Delta b \cdot f'b(a_0, b_0)$$

si Δa et Δb sont petits par rapport à a_0 et b_0

On a donc

$$Y = y^o + \Delta a \cdot y'(a) + \Delta b \cdot y'(b) \qquad (3)$$

avec $y^o = f(a_0, b_0)$; $y'(a)$ et $y'(b)$ sont les dérivées de $f(a, b)$ par rapport à a et b, pour $a = a_0$ et $b = b_0$.

Considérons maintenant une fonction $Y = f(a, b, x)$, où a et b sont des constantes inconnues dont on possède des valeurs approchées a_0 et b_0. On dispose d'une table de valeurs y_i correspondant à différentes valeurs de x_i.

Pour une valeur de x_i, (3) s'écrit :

$$Yi = y_i^o + \Delta a \cdot y_i'(a) + \Delta b \cdot y_i'(b)$$

Des estimations convenables de a et b sont obtenues en recherchant les valeurs qui rendent minimum la fonction :

$$V = \sum_i (Y_i - y_i)^2$$

On est alors conduit à résoudre un système de deux équations à deux inconnues :

$$\frac{\partial V}{\partial (\Delta a)} = \Delta a \sum_i y_i'^2(a) + \sum_i y_i'(a) \cdot (y_i^o - y_i) + \Delta b \sum_i y_i'(a) \cdot y_i'(b) = 0$$

$$\frac{\partial V}{\partial (\Delta b)} = \Delta b \sum_i y_i'^2(b) + \sum_i y_i'(b) \cdot (y_i^o - y_i) + \Delta a \sum_i y_i'(a) \cdot y_i'(b) = 0$$

Compte tenu de la formule (1) : $y = C$, $a = C_0/2$, $b = D$, d'où

$$y'(a) = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{b_0 t}}$$

$$y'(b) = a_0 \cdot \frac{x}{2b_0\sqrt{\pi b_0 t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4b_0 t}\right)$$

(On rappelle que $erfcz = 1 - erfz$ et $g = erfz$ avec $g'(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2)$).

D. — *Les contacts défectueux entre les pastilles*

Pour estimer l'ordre de grandeur des effets dûs aux contacts défectueux, nous avons étudié le système modèle représenté sur la figure A 21*a*.

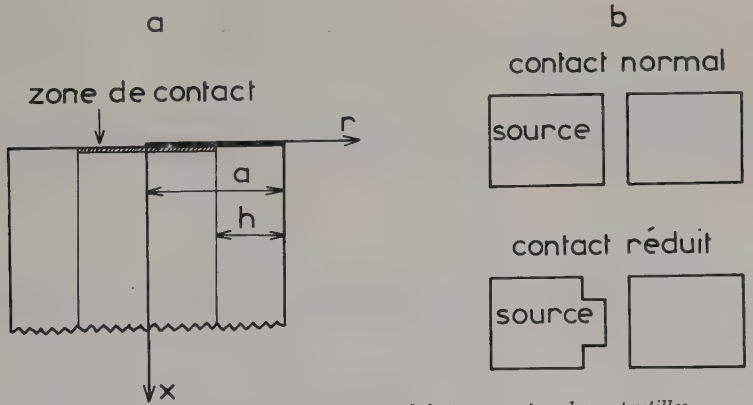


FIG. A 21. — *Influence du contact défectueux entre deux pastilles*
a : schéma utilisé pour le calcul
b : schéma montrant la réduction artificielle du contact

Les modifications de la distribution suivant l'axe des x sont dues à une diffusion radiale dans la couronne de largeur h. Nous avons étudié le cas simple caractérisé par les conditions aux limites suivantes :

$$t = 0\,;\ C = 0 \qquad a - h < r < a\,;\ C = C_0 \qquad 0 < r < a - h$$

$$t \geq 0 \qquad \left[\frac{\partial C}{\partial r}\right]_{r=a} = 0$$

a est le rayon de la pastille.

La solution de l'équation de diffusion est obtenue à l'aide d'une méthode donnée par Adda et Philibert (1966).

$$C(r, t) = \frac{C_0}{a^2}(a - h)^2 + \frac{2C_0}{a^2}\sum_n \exp\left(-D\,\frac{\alpha_n^2 t}{a^2}\right)\frac{J_0\left(\frac{\alpha_n . r}{a}\right)}{J_0(\alpha_n)^2}\cdot\left(\frac{(a - h)a}{\alpha_n}\right)\cdot J_1\left(\frac{a - h}{a}\alpha_n\right)$$

où : J_0 = fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0
J_1 = fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1
α_n = racines de $J_1(\alpha) = 0$

Expérimentalement, nous avons constaté que la surface de contact était au moins égale à la moitié de la vraie surface :

$$S(\text{contact}) = 1/2\,(\pi a^2) = \pi a_c$$

Pour $a = 0{,}3$ cm, $a_c = 0{,}212$ cm, $h = 0{,}078\,8$ cm
(a = rayon des pastilles cylindriques utilisées)

Nous avons déterminé les courbes de distribution pour $h = 0{,}05$ cm et $h = 0{,}10$ cm. La quantité de matière qui diffuse hors du cylindre $(a - h)$ est :

	$Dt = 10^{-3}$ cm²	$Dt = 10^{-4}$ cm²
$h = 0{,}05$ cm...	6,4 %	4,9 %
$h = 0{,}10$ cm...	7,3 %	5,0 %

(pourcentages par rapport à la quantité se trouvant dans le cylindre $(a - h)$ au temps $t = 0$).

Bien que ces évaluations aient été effectuées sur un modèle très simplifié, elles permettent de prévoir que la diminution de la surface de contact ne doit pas avoir d'effet sur la mesure, tout au moins si $Dt \leqslant 10^{-3}$ cm². Pour vérifier cette prévision, nous avons réalisé l'expérience suivante. Une surface de contact exagérément réduite a été obtenue en enlevant une couronne de 1 mm et nous avons mesuré à 20°C le coefficient de diffusion du sodium pour deux temps , t et $2t$ (fig. A 21*b*).

On a :

contact normal : $3{,}71 \cdot 10^{-7}$ cm² s^{-1}
contact réduit : $3{,}67 \cdot 10^{-7}$ cm² s^{-1}
: $3{,}58 \cdot 10^{-7}$ cm² s^{-1}

Les valeurs trouvées sont telles, que les écarts sont de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale. Il est donc possible de conclure que dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placé, les contacts défectueux n'entraînent pas une modification significative du coefficient D.

E. — *Anisotropie du milieu de diffusion*

La mesure des coefficients $D_{//}$ et $D_\perp$ montre que le milieu de diffusion est anisotrope. Pour estimer la vraie valeur du coefficient de diffusion D, nous avons pris en considération le schéma suivant. Étant donné que les mouvements des ions concernent essentiellement les surfaces basales des feuillets, nous avons posé :

— d'une part, que la direction du flux sur ces surfaces pouvait être représentée par un segment de droite OD ;
— d'autre part, que la direction d'un même segment de droite était valable pour toutes les surfaces basales des feuillets d'une particule.

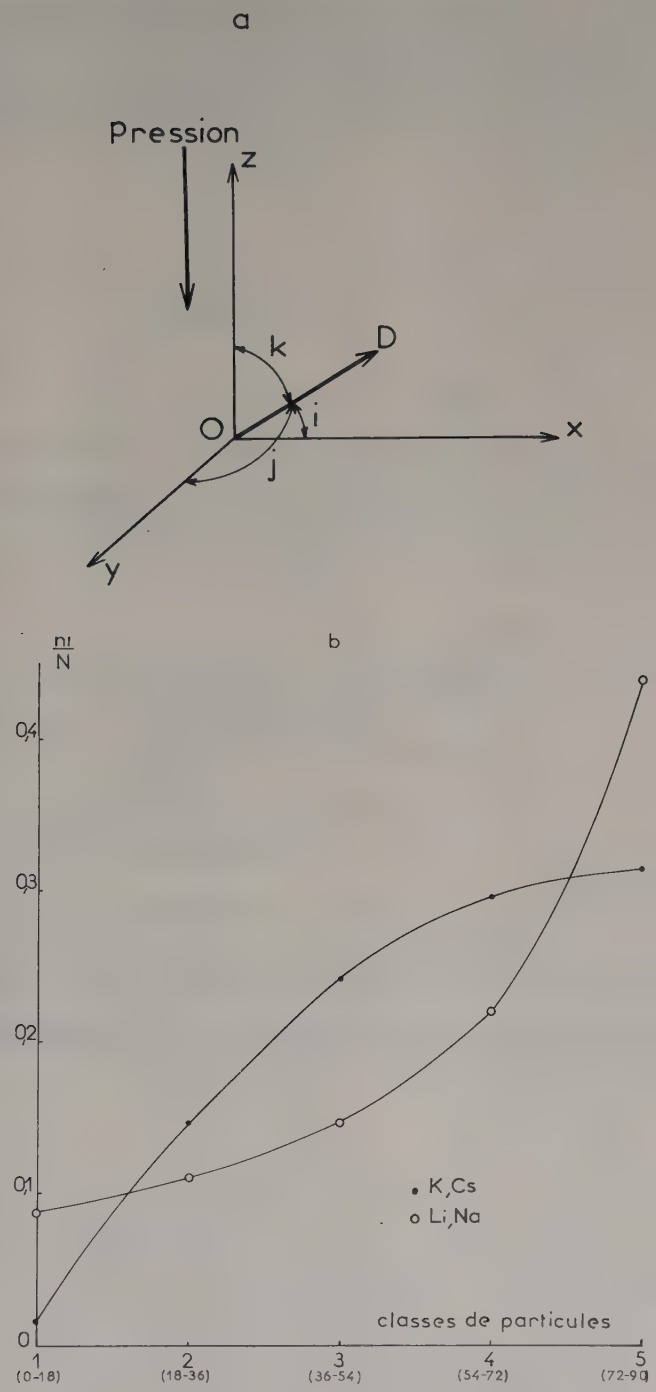


FIG. A 22. — *a* : *Système de coordonnées utilisé pour étudier l'anisotropie*
b : *Répartition des particules en classes suivant leur orientation*
Les valeurs limites des angles de chaque classe sont indiquées entre parenthèses

Le segment OD étant associé à la particule, nous pouvons repérer l'orientation de celle-ci dans un système d'axes perpendiculaires, par les valeurs des angles i, j et k faits par OD avec ces axes (fig. A 22*a*). Connaissant les coefficients D_x ou D_z associés aux directions O_x et O_z, il faut déterminer la valeur du coefficient D dans la direction OD, seule direction où se produit la diffusion.

La mesure du coefficient D_x est effectuée en appliquant un gradient de concentration dc/dx dans la direction O_x. La composante du gradient de concentration dans la direction OD est $(dc/dx) \cos i$.

Le flux dans la direction OD est : $F_D = - D \dfrac{dC}{dx} \cos i$

Or, $F_x = - D_x \dfrac{dC}{dx}$ d'où $D_x = D \cos^2 i$

Si la pression est appliquée dans la direction zO, nous avons :

$$D_z = D_{//} \qquad \text{et} \qquad D_x = D_y = D_\perp$$

On montre alors que :

$$D = D_{//} \cdot (2R + 1) \text{ avec } R = \frac{D_\perp}{D_{//}}$$

Le facteur $A = 2R + 1$ est appelé facteur d'anisotropie. Son utilisation permet d'estimer la vraie valeur du coefficient D à partir des mesures de $D_{//}$.

Ce traitement simple constitue aussi un moyen de décrire la répartition des particules d'argile en fonction de leur orientation. Supposons en effet, que le milieu de diffusion soit représenté par une succession de N segments OD (donc de N particules). Considérons de plus, que la distribution de ces N particules est une certaine fonction $f(k)$ de l'angle k. Par exemple, pour

$$0 \leqslant k \leqslant \pi/2$$

prenons cinq classes de particules :

n_1 particules avec $\quad 0 \leqslant k \leqslant 18^\circ$
n_2 particules avec $\quad 18^\circ < k \leqslant 36^\circ$
n_3 particules avec $\quad 36^\circ < k \leqslant 54^\circ$
n_4 particules avec $\quad 54^\circ < k \leqslant 72^\circ$
n_5 particules avec $\quad 72^\circ < k \leqslant 90^\circ$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 = N \qquad \text{et} \qquad n_i = f(k)$$

Admettons que dans chaque classe i, les n_i particules soient distribuées au hasard par rapport aux valeurs de k. Exemple : pour la classe 1, on a n_1 particules, donc n_1 valeurs de k distribuées au hasard entre 0° et 18°.

De cette façon, il est possible de calculer une valeur moyenne de R. Les fonctions $f(k)$ correspondant le mieux aux résultats sont :

— fonction hyperbolique pour l'argile Na à 11 p. 100 d'eau et l'argile Li à 12 p. 100 ;
— fonction parabolique pour l'argile K à 10,5 p. 100 d'eau et l'argile Cs à 12,5 p. 100.

Les valeurs expérimentales de R sont données dans le tableau 13 du chapitre II. Le graphique A 22 *b* représente deux types de distribution de particules en fonction de leur orientation. Ainsi, nous disposons d'une description approchée du milieu de diffusion.

ANNEXE VII

COMPLÉMENTS DE CALCUL RELATIFS AUX COEFFICIENTS DE DIFFUSION

A. — *Énergie d'activation*

1. *Évaluation des énergies WOHS et WOHI.*

Quand la distance entre un groupe OH chargé et un cation est grande, on peut admettre qu'il agit comme une charge ponctuelle. L'énergie varie donc en 1/R.

Pour la distance R_0 on a l'énergie WOH. En un point P à la distance R l'énergie est :

$$(WOH)_R = WOH \cdot \frac{R_0}{R} \frac{1}{\varepsilon}$$

WOH est donnée par le graphique A 12.

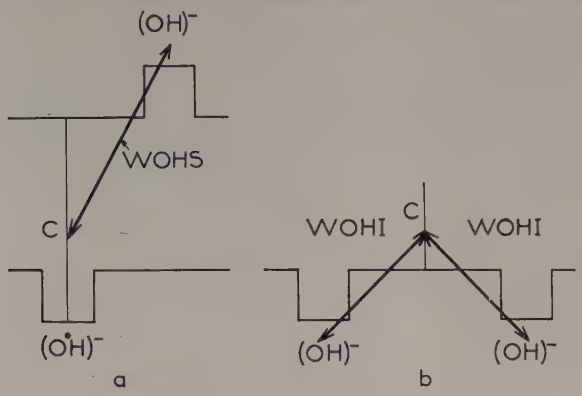


FIG. A 23. — *Schéma utilisé pour le calcul de WOHS et WOHI*

ε : constante diélectrique tenant compte des effets d'écran dus aux atomes d'oxygène de la surface. Pour estimer sa valeur, nous avons utilisé la polarisabilité de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau $\alpha = 0{,}59 \cdot 10^{-24}$ cm³ (EISENBERG et KAUFMANN, 1969). On trouve $\varepsilon = 2{,}2$.

Nous avons besoin de ce calcul dans trois cas :

— calculs de $E_\perp$ et $E_{//}$ pour le chemin C. P_c. H(S)., quand sur la surface FS, il y a une cavité chargée et libre : WOHS (fig. A 23*a*) ;

— calculs de E// quand le cation est à mi-chemin entre deux cavités chargées sur la surface FI : WOHI (fig. A 23*b*).

2. *Calcul de* $E_{//}$.

$E_{//}$ est définie de la façon suivante : $E_{//} = E_p - E'_0$ avec :

E'_0 : énergie du cation lorsqu'il a atteint la cote d'échappement

E_p : énergie du cation au sommet de la barrière de potentiel.

La position de ce sommet est celle qui correspond à la plus petite variation d'énergie compte tenu des contraintes géométriques.

Pour les quatre chemins, E_p et E'_0 sont données par les expressions suivantes (voir fig. 28, chap. II).

Chemin C. P_c(H) · H(I)	: $E'_0 = WFI + WFS$	$E_p = WTI + WHS + 2WOHI$
Chemin C. P_c(T) · H(I)	: $E'_0 = WFI + WFS$	$E_p = WTI + WTS + 2WOHI$
Chemin C. P_cH(I)	: $E'_0 = WFI + WFS$	$E_p = WP + WHS' + 2WOHI$
Chemin C. P_cH(S)	: $E'_0 = WFI + WFS + WOHS$	$E_p = (WFI + WFS)'$

WFI + WFS	valeurs tirées du graphique A 24 pour les cotes d'échappement $(CP)_e$.
WOHI, WOHS	voir précédemment.
WTI	énergie dans le champ électrique d'une cavité T sur la surface FI : graphique A 10 pour les cotes d'échappement $(CP)_e$.
WTS	énergie dans le champ électrique d'une cavité T sur la surface FS : graphique A 10 pour les cotes $(5{,}8 - (CP)_e)$.
WHS	énergie dans le champ électrique d'une cavité H située sur la surface FS. Graphique A 9 pour la cote $(5{,}8 - (CP)_e)$.
WHS′	énergie dans le champ électrique d'une cavité H sur un axe décalé par rapport à la cavité H. Graphique A 25, cote $(5{,}8 - (CP)_e)$.
WP	énergie dans le champ d'un groupe P. Graphique A 11, cote $(CP)_e$.
(WFI + WFS′)	valeurs tirées du graphique A 24 pour les cotes $(5{,}8 - (CP)_e)$.

Exemple | Na^+, chemin C. P_c(H). H(I)., $(CP)_e$ = 1,82 Å (passage au col) on a :
E'_0 = — 139,6 kcal mole^{-1} ; WTI = — 57,6 kcal mole^{-1} ;
WHS = — 35,2 kcal mole^{-1} ; 2 WOHI = — 40,4 kcal mole^{-1} ;
E_p = — 133,2 kcal mole^{-1} ;
$E_{//}$ = + 6,4 kcal mole^{-1}.

(WHS′ est calculée à l'aide de la méthode donnée dans l'annexe III).

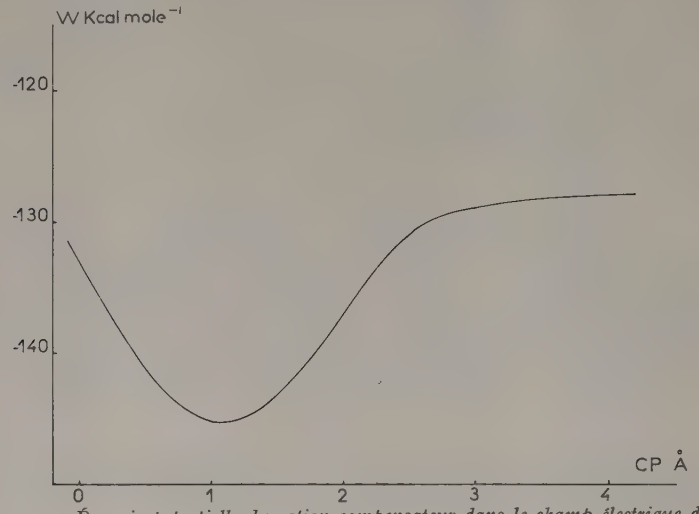


Fig. A 24. — *Énergie potentielle du cation compensateur dans le champ électrique du réseau (WFI + WFS)*

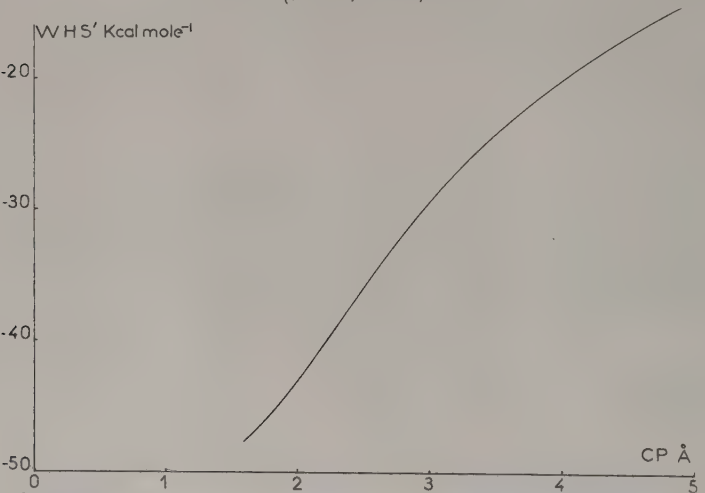


Fig. A 25. — *Énergie potentielle du cation compensateur dans le champ électrique d'une cavité H (WHS′)*
Le cation est situé sur un axe qui est à 1,47 Å de l'axe de la cavité

B. — *Calcul de la distance moyenne de saut*

L'expression de la distance moyenne de saut est :

$$\bar{\delta} = \left[\delta_{i1}\,(P \sum p_i\,\delta_{ij} + P'\,\delta_s)\right]^{1/2}$$

Par exemple, pour $p = 0{,}20$ on a $P = 0{,}514$ et $P' = 0{,}486$

$\Sigma p_i\, \delta_{ij} = 0{,}693 \cdot d_1 + 0{,}190 \cdot d_2 + 0{,}075 \cdot d_3 + 0{,}035 \cdot d_4 + 0{,}010 \cdot d_5 + \ldots$
$d_1 = 5{,}10$ Å ; $d_2 = 8{,}833$ Å ; $d_3 = 10{,}20$ Å ; $d_4 = 13{,}49$ Å ; $d_5 = 15{,}30$ Å
$\delta_s = 2{,}94$ Å : distance parcourue parallèlement au feuillet pour un saut FS.

On trouve : $\bar{\delta} = 4{,}96$ Å

Pour $p = 0{,}127$, on trouve de la même façon avec $P = 0{,}605$ et $P' = 0{,}395$: $\bar{\delta} = 5{,}57$ Å.

Dès lors : $\dfrac{\bar{\delta}}{\bar{\delta}'} = 0{,}89$

Les valeurs des probabilités p_i sont données dans le tableau 1 (chap. 1). Celles de P et P' sont calculées en utilisant la méthode décrite dans l'annexe V.